

**Die Bildungswärmen im
flüssigen System Wismut-Cadmium und
im festen System Silber-Aluminium**

Werner Schilling



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555403_0083

Die Bildungswärmen im flüssigen System Wismut-Cadmium
und im festen System Silber-Aluminium

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

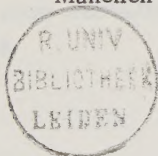
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Werner Schilling

aus

München

Oktober 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung:

-4.DEZ.1957

Diese Dissertation wurde in der Zeit vom September 1955 bis Mai 1957
im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse, sowie für seine
wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso herzlich danke ich

Herrn Dr. F.E. Wittig

für die Stellung des Themas, seine wertvolle Anleitung sowie für die bei der
Arbeit erwiesene Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Beschreibung der Apparatur und der Messmethode	5
I. Die Apparatur	5
1. Der äussere Ofen	5
2. Der Thermostat	6
3. Das Kalorimeter	7
II. Die Messmethode	7
III. Elektrische Eichung des Kalorimeters	12
Messung der Mischungswärme im System Wismut(1) - Cadmium(1)	12
I. Beschreibung der Versuche	12
1. Herstellung der Proben	12
2. Schutz gegen Oxydation	13
3. Elektrische Eichung	14
II. Ergebnisse der Messungen	16
III. Vergleich mit anderen Autoren	19
IV. Vergleich mit theoretischen Ansätzen	21
1. Das quasikristalline Modell	21
2. Erweiterung des Zellenmodells auf Mischungen	25
Messung der Bildungswärme im System Silber(s) - Aluminium(s)	27
I. Beschreibung der Versuche	27
1. Herstellung der Legierungen	27
2. Zurichten der Proben	28
II. Ergebnisse der Messungen	29
1. Bestimmung der Wasserwerte	29
2. Lösungswärmen der Randkomponenten	29
3. Lösungswärme der Legierungen	30

	Seite
III. Vergleich mit anderen Autoren.....	30
IV. Diskussion der Ergebnisse.....	32
1. Allgemeines über Bildungswärmen fester metallischer Phasen. . . .	32
2. Das System Silber-Aluminium	38
a) Die Bildungswärme des α -Mischkristalls.....	39
b) Die Bildungswärme der ξ -Phase	41
c) Die Bildungswärme des δ -Mischkristalls.....	43
V. Metastabile Zustände im Bereich der $\xi + \delta$ -Phase	44
VI. Berechnung der ersten Lösungswärme von flüssigem Aluminium im flüssigen Zink.	47
Zusammenfassung	49
Literaturverzeichnis.....	51

Einleitung

Vergleicht man die Verbindungen, die Metalle und Nichtmetalle untereinander bilden, so findet man zwei markante Unterschiede: Bei Legierungen gelten die stöchiometrischen Gesetze der klassischen Chemie nicht mehr, und die Bildungswärmen sind um ein bis zwei Größenordnungen kleiner. Beide Tatsachen sind eine Folge der grossen Ähnlichkeit im chemischen Aufbau aller typischen Metalle. Die metallische Bindung ist ja dadurch charakterisiert, dass jedes Metallatom seine Valenzelektronen an das gemeinsame Elektronengas abgibt. Wie bei der normalen kovalenten Bindung, bei der sich zwei Atome in ein gemeinsames Elektronenpaar teilen, verlieren auch die Metallatome durch diesen Austausch ihrer Valenzelektronen eine Energie, die die Bindung bewirkt. Wie dort, setzt sich diese Bindungsenergie aus zwei Anteilen zusammen. Der eine rührt von der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ladungswolken der Bindungselektronen einerseits und den positiven Atomrümpfen des Gitters andererseits her (Coulomb-Integral), während der zweite, das sogenannte Austauschintegral, von der quantenmechanischen Behandlung geliefert wird. Im Unterschied zur kovalenten Bindung ist jedoch die metallische weit entfernt von einer Sättigung der Elektronenspins und der damit verbundenen Richtwirkung der Valenzen. Der elektrostatische Bindungsanteil ist daher wesentlich stärker ausgeprägt, und die Anordnung der Ionenrümpfe erfolgt ohne Berücksichtigung stöchiometrischer Gesetze so, dass eine möglichst hohe Koordinationszahl entsteht.

Entsprechend der eben beschriebenen Ähnlichkeit der Zustände der Bindungselektronen in den verschiedenen Metallen ist auch die Legierungsbildung mit keinem grossen Umbau des Elektronengebäudes verbunden. Die Bildungswärmen sind daher klein. Dieser Tatsache ist es auch zuzuschreiben, weshalb man bis jetzt mit einer Theorie der Legierungsbildung nur wenig weiter gekommen ist, während man die Bindungsverhältnisse bei Nichtmetallen wesentlich besser erklären kann. Einerseits ist es nämlich schwierig, diese kleinen Wärmetönungen mit entsprechender Genauigkeit zu messen, so dass zuverlässige experimentelle Unterlagen für eine Theorie weitgehend fehlen. Zum anderen stösst die Deutung der gefundenen Ergebnisse auf die Schwierigkeit, dass sich dem Anteil der Bildungswärme, der von einer Änderung der Energiezustände der Valenzelektronen herrührt, eine Reihe von anderen Effekten überlagert. Als solche kommen die Verzerrungsenergie des Gitters bei unterschiedlichen Ionenradien der Legierungspartner, die Änderung des Frequenzspektrums und damit des Energieinhalts der Wärmeschwingungen sowie Unterschiede in der Wechselwirkungsenergie der Ionenrümpfe in Frage. Bei Verbindungen zwischen Nichtmetallen sind diese Beiträge zur Bildungswärme klein im Vergleich zur Energieänderung der Bindungs-

elektronen. Bei Legierungen jedoch liegen sie in derselben Grössenordnung und bestimmen in vielen Fällen sogar die Legierungsbildung.

Wegen dieser Schwierigkeiten lag in der physikalischen Chemie der Metalle bisher das Schwergewicht der experimentellen Untersuchungen auf der Aufklärung der Strukturen und Existenzbereiche der einzelnen metallischen Phasen. Das Ergebnis all dieser Forschungen kann in erster Linie nur eine Beschreibung der vorliegenden Verhältnisse, d.h. die Beantwortung der Frage sein, welche Struktur eine Legierung bei einer bestimmten Zusammensetzung und einer bestimmten Temperatur hat. Über die energetischen Zusammenhänge ist man sich in den meisten Fällen auch heute noch nicht annähernd im klaren. So sieht z.B. U. DEHLINGER (1952) den wichtigsten Beitrag zum Energiegewinn bei der Ausbildung einer intermetallischen Phase zwischen Metallen verschiedener Valenz in der Ausbildung von heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den verschiedenen geladenen Ionen. Die Valenzelektronen des höherwertigen Partners werden, zumindest in Metallen mit aufgefülltem d-Band, quantitativ an das Leitfähigkeitsband abgegeben. N.F. MOTT und H. JONES erklären so die HUME-ROTHERY-Regel durch die Annahme, dass in der Legierung die Energiezustände des Leitfähigkeitsbandes durch den Einbau von Fremdatomen in erster Näherung nicht geändert werden, so dass die beim Zulegieren von höherwertigem Metall zusätzlich unterzubringenden Valenzelektronen stets höhere Energieterme besetzen müssen. Im Gegensatz hierzu steht die Auffassung von J. FRIEDEL (1952), nach der die Ladungsunterschiede der Ionenrümpfe dadurch abgeschirmt werden, dass sich die Valenzelektronen bevorzugt in der Nähe der positiveren Ionen des Metallgitters aufhalten. Dabei werden energetisch gegenüber dem Leitfähigkeitsband tieferliegende Zustände besetzt. Da gerade die überschüssigen Valenzelektronen zur elektrischen Abschirmung der positiven Ionen gebraucht werden, sollte sich nach dieser Theorie die Fermigrenze auch beim Zulegieren von höherwertigem Metall zumindest für kleine Fremdatomkonzentrationen nicht ändern.

Hinsichtlich der energetischen Seite der Legierungsbildung ergibt die Thermodynamik ganz allgemein, dass zwei Metalle nur dann einen Mischkristall oder eine intermetallische Phase bilden, wenn dabei das System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur freie Enthalpie (G) gewinnt. Um die Änderung von G aus dem Unterschied im atomaren Aufbau zwischen intermetallischen Phasen und reinen Metallen erklären zu können, muss diese gemäss $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ in Bildungswärme ΔH und Mischungsentropie ΔS aufgespalten werden. ΔS lässt sich weiterhin mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

auf den Unterschied der spezifischen Wärmen ΔC_p zwischen den verbundenen und den unverbundenen Stoffen und damit auf die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärme zurückführen. Von einer Theorie der Legierungen müsste man daher verlangen, dass sie aus den atomaren Eigenschaften der reinen Metalle die beim Legieren auftretende Energieänderung und deren Temperaturabhängigkeit quantitativ zu berechnen gestatten. Hiervon ist man aber noch weit entfernt. Man beschränkt sich vielmehr auf die Aufzählung und eine mehr oder weniger qualitative Diskussion der Einflüsse, die von einer Verschiedenheit der Eigenschaften der Legierungspartner, wie Grösse, Ladung, Wechselwirkung der Atomrümpfe, Grundniveau der Leitfähigkeitsbänder, herrühren. Für die einzelnen, auf Grund der Kristallstruktur und der Stellung im Perioden-System zu Legierungsgruppen zusammengefassten metallischen Phasen nimmt man an, dass jeweils ein anderer, die Bildungswärme bestimmender Faktor besonders stark ausgeprägt ist (U. DEHLINGER 1955). So vermutet man, dass in den Legierungen der Mischungsgruppe die Bildungswärme hauptsächlich von einer Verschiedenheit der Grundniveaus der Leitfähigkeitsbänder herrührt. Bei der Bildung von Lavesphasen wird durch die Erhöhung der Koordinationszahl Gitterenergie gewonnen. In der ZINTL-Gruppe sind die heteropolaren Bindungsanteile besonders stark ausgeprägt, während bei den von Metallen verschiedener Valenz gebildeten HUME-ROTHERY-Phasen in erster Linie die Valenzelektronenkonzentration die Bildungswärme bestimmt.

Eine Aussage über die Grösse der einzelnen Beiträge zur Bildungswärme und ihre Bedeutung innerhalb der verschiedenen Legierungsgruppen kann ausschliesslich auf experimentellem Wege durch eine systematische Untersuchung der Bildungswärmen von vielen Systemen und Vergleich derselben gewonnen werden. Eine quantitative quantenmechanische Berechnung ist wegen der Kompliziertheit des Problems und der Vielzahl der mitspielenden Faktoren aussichtslos, solange nicht das Experiment gezeigt hat, in welchem Umfang die einzelnen Faktoren beteiligt und welche Vernachlässigungen noch zulässig sind. Bevor daher an eine Erklärung der Legierungsbildung zu denken ist, müssen erst zuverlässige Bestimmungen der Bildungswärmen intermetallischer Phasen vorliegen. Dies war bis vor kurzem weitgehend unmöglich, da die Genauigkeit der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Bildungswärmen metallischer Phasen bei weitem nicht ausreichte, um z.B. neben der ungefähren Grössenordnung auch den Verlauf der Bildungswärme innerhalb einer Phase mit Sicherheit angeben zu können.

Die Bestimmung von Bildungswärmen metallischer Systeme kann entweder durch thermodynamische Auswertung von Gleichgewichtsmessungen oder kalorimetrisch erfolgen. Die erste Methode geht von der Messung der EMK zwischen der Legierung und ihrer unedleren Komponente oder der Differenz der Dampfdrucke zwischen beiden aus. Im ersten Fall berechnet man aus der EMK und deren

Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung die partielle Bildungswärme der einen Komponente. Auch die Differenz der Dampfdrucke und deren Temperaturabhängigkeit liefern mit der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung die partielle Bindungswärme als Differenz der Verdampfungswärmen. Beide Methoden haben an sich den Vorteil, dass man mit ihnen sowohl die partielle freie Energie als auch partielle Entropie einer Komponente erhält. Bei der Umrechnung auf die hauptsächlich interessierenden integralen Grössen multiplizieren sich jedoch die Fehler der experimentellen Bestimmung, die schon für die Temperaturabhängigkeit an sich meist nicht unter 10% liegen. Für eine Beurteilung der Ergebnisse, die mit diesen beiden Methoden gewonnen wurden, wäre es daher nötig, letztere mit genauen kalorimetrischen Daten zu vergleichen. Besonders die direkt kalorimetrisch zu bestimmenden Mischungswärmen von flüssigen Metallen sind hierfür geeignet, und wir haben im Verlauf dieser Arbeit Gelegenheit zu einer solchen Gegenüberstellung.

Die in der klassischen Thermochemie üblichen kalorimetrischen Verfahren zur Bestimmung von Bildungswärmen haben den Nachteil, dass sie die gesuchte Grösse nur relativ ungenau als kleine Differenz zweier grosser Zahlen liefern. Die beim Verbrennen oder Auflösen der Metalle in Säuren auftretenden Wärmestönungen liegen nämlich um etwa 2 Grössenordnungen höher, als die meist 10 kJ/g-Atom nicht überschreitenden Bildungswärmen der Legierungen. Viel schwerwiegender ist jedoch die Tatsache, dass es sehr oft unmöglich ist, geeignete Säuren zu finden, in denen sich Legierung und reine Metalle schnell genug lösen, ohne dass Nebenreaktionen, wie Wasserstoffbildung, stören. Bei der Verbrennung hat man die Schwierigkeit, dass hierbei meist verschiedene Oxydationsstufen auftreten. Die an sich natürliche Methode, die Bildungswärme der beiden Metalle durch direkte Reaktion bei hohen Temperaturen kalorimetrisch zu messen, scheiterte jedoch bisher rein messtechnisch, weil die für diese Temperaturen vorliegenden Kalorimeter zu unempfindlich waren, kaum eine grössere Genauigkeit als 10% zuliessen und oft einen um ein Vielfaches grösseren Absolutfehler aufwiesen. Wir entwickelten daher, speziell zur Messung der Bildungswärmen flüssiger und fester Legierungen, ein Hochtemperaturkalorimeter (F.E. WITTIG und F. HUBER 1956, W. SCHILLING 1957), das eine Messgenauigkeit von etwa 1% besitzt und dessen Absolutfehler unter 2% liegt. Letzteres folgt aus dem Vergleich unserer Ergebnisse mit denen eines ebenfalls neu entwickelten Hochtemperaturkalorimeters von KLEPPA (1955, 1) in Chicago. Auch die Empfindlichkeit ist gegenüber früheren Geräten wesentlich gesteigert worden. Es können noch 5 Joule nachgewiesen werden (F. HUBER 1957). Mit diesem Kalorimeter wurde in der vorliegenden Arbeit die Mischungswärme Bi-Cd bestimmt.

Versucht man, mit dieser Methode auch Bildungswärmen von festen Legierungen zu bestimmen — indem man etwa eine flüssige und feste Komponente direkt im Kalorimeter vereinigt — so scheitert dies vor allem daran, dass die Reaktion meist nicht bis zum vollständigen Gleichgewicht des Endproduktes abläuft. Gerade die Bildungswärmen von festen intermetallischen Phasen wären aber von besonderem Interesse. Jedoch ist es mit unserem Kalorimeter möglich, neben der Bestimmung der Mischungswärmen flüssiger Legierungen auch die Bildungswärme von festen metallischen Phasen durch Lösungskalorimetrie in flüssigen Metallen bei höheren Temperaturen zu messen. In der vorliegenden Arbeit bestimmten wir so die Bildungswärmen im System Ag-Al, wobei als Lösungsmittel flüssiges Zn verwendet wurde. Ganz allgemein hat das Auflösen in flüssigen Metallen gegenüber dem in Säuren den Vorteil, dass in der Lösung definierte Verhältnisse vorliegen und die dabei auftretenden Wärmetönungen in der Regel von derselben Grössenordnung sind, wie die gesuchten Bildungswärmen.

Beschreibung der Apparatur und der Messmethode

I. Die Apparatur

Da bereits eine ausführliche Beschreibung (F.E. WITTIG, F. HUBER 1956) des verwendeten Hochtemperaturkalorimeters vorliegt, soll hier nur auf den prinzipiellen Aufbau und die inzwischen vorgenommenen Verbesserungen eingegangen werden.

1. Der äussere Ofen

Das eigentliche Kalorimeter befindet sich in einem Metallblockthermostaten, der seinerseits in einen hohen elektrischen Ofen gestellt wird (vgl. Fig. 1). Letzterer besteht aus einem Keramikrohr, das elektrisch beheizt wird. Zur thermischen Isolierung ist es nach aussen hin mit einem Mantel aus Schlackenwolle umgeben. Die Temperatur des Ofens wird durch 4 hintereinander geschaltete Nickel-Chromnickel-Thermoelemente gemessen, die aus regeltechnischen Gründen (Rückführung) direkt auf der Heizwicklung angebracht sind. Die kalten Lötstellen von sämtlichen verwendeten Thermoelementen stehen in einem Dewargefäss, das eine ständig gerührte Mischung von Eis und Wasser enthält.

Um für den inneren Thermostaten eine in thermischer Hinsicht möglichst definierte und gleichbleibende Umgebung zu schaffen, wird zunächst die Temperatur des äusseren Ofens geregelt. Diese Regelung erfolgte zuerst mit Hilfe eines industriellen Fallbühelreglers. Durch Registrierung des Temperaturverlaufs des

ungeregelten Thermostaten (E. MÜLLER 1957) stellte sich jedoch heraus, dass mit diesem Regler über lange Zeiten (36 Stunden) nur eine Temperaturkonstanz von $\pm 1.5^\circ$ zu erzielen ist. Schwankungen von dieser Grösse liegen aber bereits an der Grenze dessen, was der Thermostat noch ausregeln kann. Um nämlich die gewünschte Konstanz der Thermostaten-temperatur von einigen tausendstel Grad zu erzielen, muss dessen Regler mit einer sehr grossen Verstärkung arbeiten, so dass er höchstens Temperaturschwankungen von einem Grad auszuregeln vermag.

Um die Regelung des äusseren Ofens zu verbessern, wurde daher für die Temperaturmessung die Kompensationsschaltung mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument verwendet und der Fallbügelregler durch einen selbstgebauten elektronischen Regler (E. MÜLLER 1957) ersetzt. Letzterer war ein einfacher licht-elektronischer Schalter, den ein über das Galvanometer abgebildeter Lichtspalt betätigt. Die Linearisierung dieses an sich unstetigen Reglers erfolgte in bekannter Weise (W. SCHILLING 1957) durch Hin- und Herbewegen der Fotozelle. Die Schwankungen der Temperatur des unregulierten Thermostaten reduzierten sich mit diesem Regler auf 0.05° .

2. Der Thermostat

Der Thermostatenblock selbst war aus Eisen gefertigt und zum Schutz gegen Zundern verchromt. Die elektrische Heizung war aussen um den Mantel des Blocks gewickelt. Um in seinem Innern eine möglichst gleichmässige Temperaturverteilung zu erzielen, waren in dem Deckel und Boden des Thermostaten zusätzlich Wicklungen angebracht, die getrennt beheizt werden konnten. Blenden aus Eisenblech ober- und unterhalb des Thermostatenblocks vermindern seine Wärmeabstrahlung und unterbinden gleichzeitig Konvektion.

Die Temperaturmessung im Thermostaten erfolgte ebenfalls mit vier Nickel-Chromnickel-Thermoelementen, die in den Bohrungen des Mantels untergebracht waren. Ihre Thermospannung wurde durch Kompensation gemessen. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer, über dessen Spiegel der zur Regelung und Beobachtung benutzte Lichtspalt abgebildet wurde. Die Empfindlichkeit betrug am Ableseort 500 mm/Grad. Die Thermostaten-temperatur selbst wurde mit einem neu entwickelten Fotozellenregler durch Zu- und Abschalten von 1 Watt an die Thermostatenheizung geregelt. Die erreichte Konstanz betrug meist $\pm 0.002^\circ$. Z

Zur Bestimmung der Boden- und Deckeltemperatur waren je zwei weitere Thermoelemente angebracht. Da diese von aussen leicht zugänglich und herausnehmbar waren, gelang es durch Vertauschen von Boden- und Deckelthermoelementen das Temperaturgefälle im Thermostatenblock zu messen. Die Zusatzheizungen wurden dann so eingestellt, dass das Gefälle verschwand.

Fig. 1 Gesamtansicht des Hochtemperaturkalorimeters

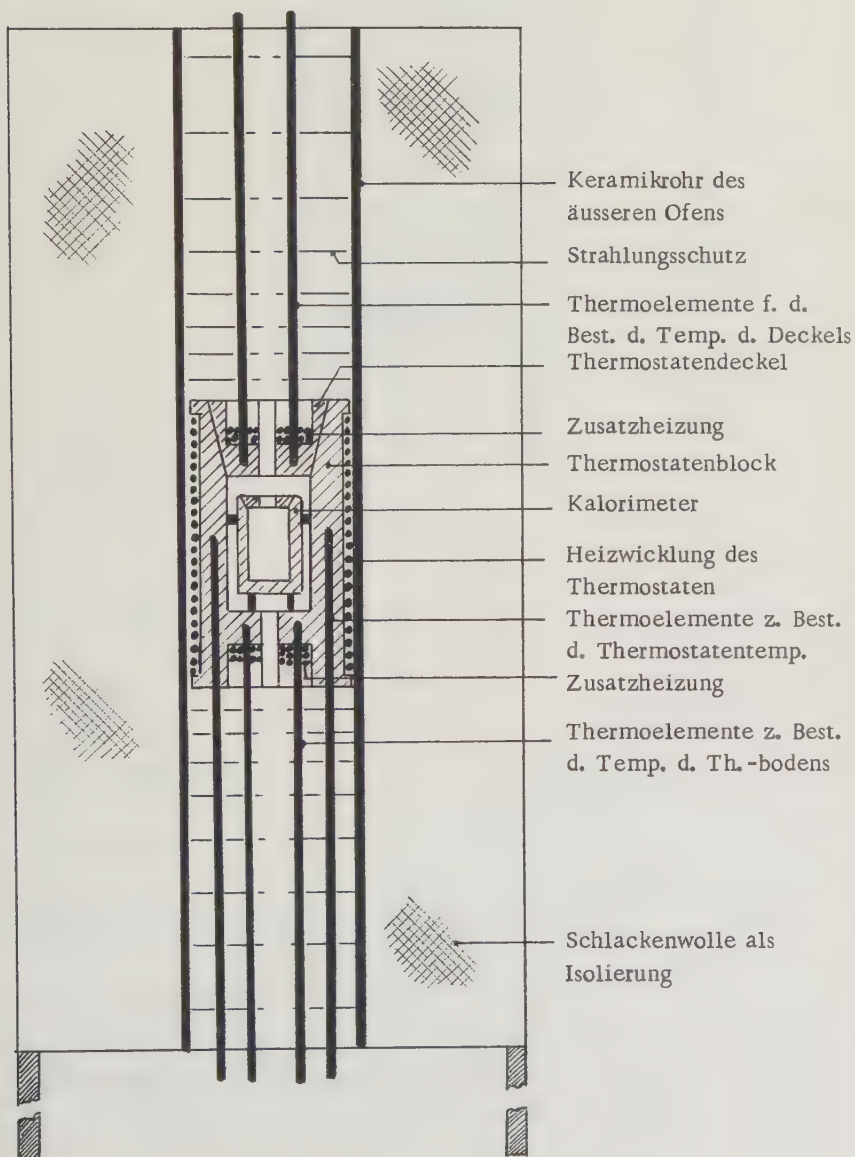
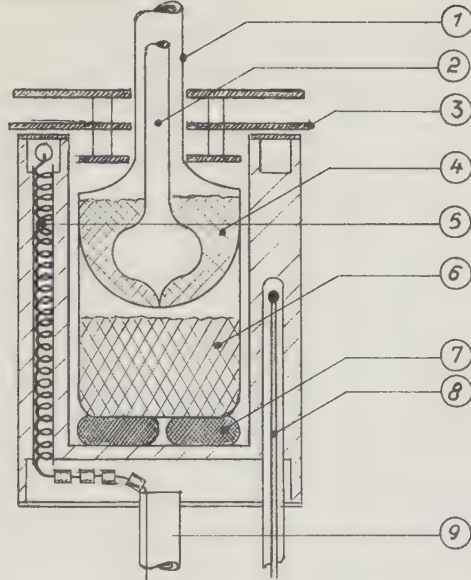


Fig. 2

Schnitt durch das eigentliche Kalorimeter



① Zuleitungsrohr
für Schutzgas

② Rührer

③ Strahlungsschutz als Deckel

④ Metall I

⑤ Heizelement

⑥ Metall II

⑦ Asbestring als Unterlage

⑧ Thermoelement

⑨ Keramikrohr als Isolierung der elektrischen Zuleitungen

3. Das Kalorimeter

Das Kalorimeter (vgl. Fig. 2) war aus demselben Material gefertigt wie der Thermostat. In seinem Mantel waren 12 Langsbohrungen angebracht, in denen sich Heizelemente befanden. Die Zuleitungen und Potentialdrähte der Kalorimeterheizung, sowie deren Verdrahtung waren in dem Hohlraum unter dem Kalorimeterboden verlegt. In 4 weiteren Bohrungen sassen 4 hintereinander geschaltete Differentialthermoelemente aus Platin-Platinrhodium, deren zweite Lötstelle in gleicher Höhe in entsprechenden Bohrungen im Thermostatenblock untergebracht war. Die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat erfolgte durch Kompensation der Thermospannung des Differentialthermoelements mit einem Dieselhorstkompensator. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer, über dessen Spiegel mit einem Fernrohr eine beleuchtete Skala abgelesen wurde. Die Empfindlichkeit war gerade so eingestellt, dass $1 \mu V$ ($= 0.025^\circ$) Temperaturänderung 1 cm Ausschlag auf der Skala entsprach.

Um seine Wärmeabgabe zum Thermostaten herabzusetzen, war aussen um das Kalorimeter ein Mantel aus Silberblech gewickelt. Dieser verringerte die Abkühlungskonstante von 1.1 Watt/Grad des ursprünglichen, an der Oberfläche nur verchromten Kalorimeters um 65%. Als zweite Neuerung wurde statt des alten, konisch eingepassten Kalorimeterdeckels ein System aus 3 Strahlungsblechen verwendet. Dieses konnte auch im kalten Zustand sofort nach dem Einbau einer neuen Probe auf das Kalorimeter aufgesetzt werden, ohne dass – wie beim alten Deckel – die Gefahr bestand, dass sich der Konus durch thermisches Ausdehnen verklemt.

II. Die Messmethode

Für die folgenden Messungen bei 470° wurde das eben beschriebene Hochtemperaturkalorimeter als Erwärmungskalorimeter verwendet, d.h. die Grösse einer Wärmetönung aus dem zeitlichen Verlauf der Kalorimetertemperatur bestimmt. Von der in einer anderen Arbeit (W. SCHILLING 1957) entwickelten Möglichkeit, die Anordnung auch als Kompensationskalorimeter zu betreiben, wurde kein Gebrauch gemacht, da diese Messmethode wesentlich mehr Aufwand und Zeit erfordert, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

Vergleicht man die verschiedenen Auswertverfahren des bei einer Messung aufgenommenen zeitlichen Verlaufs der Kalorimetertemperatur, so zeigt sich, dass die im folgenden als „logarithmische Auswertung“ bezeichnete Methode den Verhältnissen bei höheren Temperaturen am besten angepasst ist. Sie unterscheidet sich von der bei Zimmertemperatur üblichen Art der Auswertung mit der Formel von REGNAULT-PFAUNDLER dadurch, dass man in der Nachperiode

nicht mehr mit einem linearen, sondern einem exponentiellen Abfall der Temperatur rechnen muss. Die Abkühlungskonstante wird dementsprechend aus den Logarithmen der Temperaturerhöhungen bestimmt.

An Hand von Tabelle 1 sei erklärt, wie man die , bei einer Wasserwertbestimmung in gleichmässigen Abständen von 50 Sekunden beobachteten Temperaturerhöhungen des Kalorimeters, auswertet. Man geht vom Zustand des thermischen Gleichgewichts aus. Thermostat und Kalorimeter haben dann gleiche Temperatur, die am Differentialthermoelement abgelesene Thermospannung bleibt konstant. In der Vorperiode bestimmt man durch Mitteln über einige Ablesungen den Nullpunkt ϑ_0 des Differentialthermoelements. Auf diesen werden sämtliche anderen Ablesungen bezogen. Dazu zieht man ϑ_0 von den abgelesenen Werten ϑ_V ab und erhält mit $\Delta\vartheta_V = \vartheta_V - \vartheta_0$ die eigentliche Temperaturerhöhung des Kalorimeters. In unserem Beispiel betrug $\vartheta_0 = 8.2 \mu V$. Während der nachfolgenden Hauptperiode steigt auf Grund einer Wärmeentwicklung die Temperatur des Kalorimeters an, durchläuft nach deren Beendigung ein Maximum und fällt dann, nachdem sich die Temperaturdifferenzen innerhalb des Kalorimeters ausgeglichen haben, in der Nachperiode rein exponentiell ab.

Die Berechnung der im Kalorimeter entwickelten Wärmemenge Q erfolgt mit der Gleichung

$$Q = W \cdot \Delta\vartheta \quad (1)$$

Danach ist der Wärmeinhalt Q des Kalorimeters gleich dessen Wasserwert W multipliziert mit seiner Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta$. Diese Beziehung gilt aber nur, wenn sich die Probe und der Kalorimetermantel auf gleicher Temperatur befinden, denn nur dann ist die im letzteren gemessene Temperatur auch ein Mass für den Wärmeinhalt der Probe. Um daher aus der Temperaturerhöhung des Kalorimeters auf seinen Wärmeinhalt schliessen zu können, muss man nach Beendigung der Wärmeentwicklung so lange warten, bis sich die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimetermantel und Probe ausgeglichen hat. Das Kriterium hierfür ist, dass die Differenz von $\ln \Delta\vartheta_V$ bei aufeinanderfolgenden Ablesungen konstant bleibt. Dann erst kann man mit der Nachperiode beginnen. Die jetzt noch im Kalorimeter steckende Wärmemenge Q_N ist dann nach Gleichung (1) gleich $Q_N = W \cdot \Delta\vartheta_N$, wobei $\Delta\vartheta_N$ die Temperaturerhöhung der ersten Ablesung der Nachperiode bedeutet. In unserem Beispiel war $\Delta\vartheta_N = 62.4 \mu V$.

Um die gesamte im Kalorimeter entwickelte Wärmemenge zu erhalten, muss man zu Q_N noch diejenige Wärme hinzuzählen, die das Kalorimeter während der Hauptperiode an den Thermostaten abgegeben hat. Nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz ist der vom Kalorimeter zum Thermostaten

Tabelle 1: Abgelesene Temperaturerhöhungen des Kalorimeters
beim Entwickeln von $Q = 1165$ Joule in seinem Mantel.

ν	ϑ_ν		
	- 8.3		
	- 8.2		
	- 8.2	$\vartheta_0 = -8.2$	
	- 8.2		
	- 8.1		
	- 8.2		
	- 8.2	$\sum_{\nu=1}^n \vartheta_\nu = 978.4$	
1	+ 7.3		
2	+ 26.5		
3	+ 43.8		
4	+ 59.7	$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_N}{2} = 23.0$	
5	+ 74.4		
6	+ 88.2		
7	+ 99.7		
8	+ 91.5	$\frac{-(n+1)\vartheta_0}{F} = 131.2$	
9	+ 84.3	$F = 1132.6$	
10	+ 78.4		
11	+ 73.2		
12	+ 68.7	$k = \frac{1.795 - 1.344}{22} \cdot 2.302 = 0.0472$	
13	+ 64.5		
14	+ 60.8		
15	+ 57.4	$\Delta \vartheta_\nu$	$\lg \Delta \vartheta_\nu$
16	+ 54.2	62.4	1.795
17	+ 51.2	59.4	1.774
18	+ 48.4	56.6	1.752
			103
23	+ 36.4	44.6	1.649
			99
28	+ 27.1	35.3	1.548
			104
33	+ 19.6	27.8	1.444
			100
38	+ 13.9	22.1	1.344

$$\Delta \vartheta_N = 62.4$$

$$F \cdot k = 53.5$$

$$\Delta \vartheta = 115.9 \mu V$$

$$W = \frac{Q}{\Delta \vartheta} = 10.07 \text{ Joule}/\mu V$$

ν = Nummer der Ablesung

ϑ_ν = abgelesene Temperaturerhöhung in μV

ϑ_0 = mittlere Temperatur der Vorperiode in μV

ϑ_N = erste Ablesung der Nachperiode in μV

$$\Delta \vartheta_\nu = \vartheta_\nu - \vartheta_0$$

n = Zahl der Ablesungen der Hauptperiode.

fließende Wärmestrom dQ/dt proportional der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen beiden.

$$dQ/dt = K \cdot \Delta\vartheta \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor K wird als Austauschkonstante bezeichnet. Die in der Hauptperiode vom Kalorimeter abgeflossene Wärme Q_H ist also proportional der Temperaturzeitfläche F der Hauptperiode

$$Q_H = \int_{H.P.} K \cdot \Delta\vartheta/dt = K \cdot F$$

Diese wird aus den Ablesungen der Hauptperiode durch einfache numerische Integration berechnet.

$$F = \sum_{v=1}^n \Delta\vartheta_v + \frac{\Delta\vartheta_N}{2} = \sum_{v=1}^n \vartheta_v + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_N}{2} - (n+1) \cdot \vartheta_0$$

In unserem Beispiel ergibt sich F zu $1132.6 \mu V \cdot \text{sec}$.

Um die Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta$ zu bestimmen, die der gesamten Wärmemenge Q entspricht

$$Q = Q_H + Q_N = W \left(\Delta\vartheta_N + \frac{K}{W} \cdot F \right) = W \cdot \Delta\vartheta$$

muss nur noch der Faktor K/W , die sogenannte Abkühlungskonstante k des Kalorimeters, aus dem exponentiellen Abfall der Temperaturerhöhung der Nachperiode ermittelt werden. Nach Gleichung 1 gilt nämlich:

$$Q = W \cdot \Delta\vartheta, \quad \frac{dQ}{dt} = W \cdot \frac{d\Delta\vartheta}{dt}.$$

Eingesetzt in Gleichung 2 ergibt,

$$W \cdot \frac{d\Delta\vartheta}{dt} = K \cdot \Delta\vartheta \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln \Delta\vartheta}{dt} = \frac{K}{W} = k. \quad (3)$$

Der gesuchte Faktor K/W , mit dem die Temperaturzeitfläche der Hauptperiode zu multiplizieren ist, ergibt sich als der Richtungsfaktor k des linearen Abfalls der Logarithmen der Temperaturerhöhungen der Nachperiode. Dieser aus Gleichung 3 folgende rein exponentielle Temperaturabfall war bei unseren

Versuchen sehr gut erfüllt. In dem angeführten Beispiel wurde k aus 22 Ablesungen der Nachperiode zu 0.0472 bestimmt. Der Faktor 2.303 vermittelt den Übergang von den verwendeten dekadischen Logarithmen zu den natürlichen. Die gesamte Temperaturerhöhung des Kalorimeters wird somit $4\mathcal{V} = 115.9 \mu\text{V}$.

Da der aus der Temperaturzeitfläche F bestimmte Beitrag $k \cdot F$ zur gesamten Temperaturerhöhung des Kalorimeters bei 470° etwa 40% derselben ausmacht, muss bei höheren Temperaturen die Abkühlungskonstante k wesentlich genauer als bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Man wird daher die Nachperiode möglichst lang wählen, etwa 20 Ablesungen, wenn die Temperaturerhöhung gross genug war. Bei kleinen Wärmetönungen werden die Temperaturdifferenzen zu Ende der Nachperiode sehr klein. Da die begrenzte Messgenauigkeit und die Schwankungen des Thermostaten bei kleinen Temperaturdifferenzen viel stärker eingehen, streuen letztere – und damit erst recht ihre Logarithmen – sehr stark. Eine sichere Bestimmung von k wird daher bei Wärmetönungen unter 150 Joule fraglich. Da aber k , nach Gleichung (3), eine Apparaturkonstante ist – ihre Werte sind unabhängig von Grösse und Länge der Wärmeentwicklung und schwanken um $\pm 4\%$ – braucht man bei kleinen Wärmetönungen die Abkühlungskonstante nicht aus dem Versuch selbst zu bestimmen, sondern kann ihren Wert z.B. aus der nachfolgenden elektrischen Eichung übernehmen.

Für die eben beschriebene Art der Auswertung ist es ferner von grosser Bedeutung, mit dem Beginn der Nachperiode so lange zu warten, bis sich die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Kalorimeter ausgeglichen hat. Setzt man die Nachperiode zu früh an, so bestimmt man bei Wärmeentwicklung im Kalorimeterinnern die Abkühlungskonstante k zu klein, da anfänglich noch Wärme von der Probe zum Mantel fliesst. Bei einer Eichung mit der Heizwicklung im Kalorimetermantel fällt umgekehrt k bei zu frühem Beginnen der Nachperiode zu gross aus, da anfänglich noch Wärme vom Mantel zur Probe übergeht. Die Geschwindigkeit des Temperatenausgleichs zwischen Probe und Kalorimeter nach Beendigung der Wärmeentwicklung ist, genau wie die des Kalorimeters in Gleichung (3), durch die Abkühlungskonstante der Probe $k_p = K_p/W_p$ gegeben. W_p ist dabei die Wärmekapazität der Probe, K_p die Austauschkonstante des Wärmeübergangs zwischen Probe und Kalorimeter. Man kann also um so eher mit der Nachperiode beginnen, je kleiner die Wärmekapazität der Probe und je besser der Wärmeübergang zwischen dieser und dem Kalorimeter ist. Bei einer Kalorimeterfüllung mit 100 g Zink konnte die Nachperiode etwa 8 Ablesungen nach Beendigung der Wärmeentwicklung angesetzt werden.

III. Elektrische Eichung des Kalorimeters

Um nach Gleichung 1 aus der Temperaturerhöhung einer Reaktion auf die Grösse der Wärmetönung schliessen zu können, braucht man den Wasserwert W des Kalorimeters. Dieser wird durch elektrische Eichung bestimmt. Dazu entwickelt man an den Heizelementen im Kalorimetermantel eine genau bekannte Joulesche Wärme Q (Einzelheiten vgl. F. E. WITTIG, F. HUBER 1956) und berechnet die damit verbundene Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta$. Der Quotient $Q/\Delta\vartheta$ ist dann direkt der gesuchte Wasserwert. Er ergab sich als unabhängig von der Grösse und Länge der Wärmeentwicklung.

Da bei einer Reaktion die Wärme im Kalorimeterinnern, bei einer Eichung aber im Kalorimetermantel, entwickelt wird, ist die Frage zu prüfen, ob die räumliche Verschiedenheit der Wärmeentwicklung einen Einfluss auf die Bestimmung der Temperaturerhöhung hat und damit zu einem Absolutfehler Anlass gibt. Dieser Verdacht liegt immerhin nahe, da in beiden Fällen das auf Seite 11 beschriebene thermische Verhalten des Kalorimeters kurz nach Beendigung der Wärmeentwicklung vollkommen verschieden ist. Bei Auswertung der Versuche mit der linearen Formel von REGNAULT-PFAUNDLER tritt tatsächlich ein Unterschied auf, der je nach der Wärmekapazität der Probe bis zu 10% beträgt (F. HUBER, 1957).

Es wurde daher eine Reihe von Wasserwerten einmal bei Beheizen des Kalorimetermantels und zum anderen durch Entwickeln von Joulescher Wärme direkt in der Probe bestimmt. Dazu war im letzteren Fall in einem Glasbecher mit 100 g flüssigem Zink eine Glasspirale getaucht, die eine Heizwicklung enthielt. In 3 Versuchsreihen konnte zwischen beiden Heizarten kein Unterschied festgestellt werden, der ausserhalb der normalen Fehlergrenzen lag. (Näheres bei E. MÜLLER, 1957).

Messung der Mischungswärme im System Wismut(1) - Cadmium(1)

I. Beschreibung der Versuche

1. Herstellung der Proben

Die Mischungsversuche wurden bei $470 \pm 2^\circ$ mit Cd (chemisch rein von Riedel de Haen) und Bi (chemisch rein von Riedel de Haen und von Kupferhütte mit 0.004% Cu; Se, Te in Spuren) ausgeführt. Beide Wismut-Sorten lieferten dieselben Ergebnisse. Das Reaktionsgefäss war ein Becher aus Jenaer Glas, der das flüssige Cadmium enthielt. In diesen war — wie aus Figur 2 ersichtlich — ein zweiter

Glasbecher mit dem flüssigen Wismut gehängt. Die ganze Probe wurde durch Aufkitten eines Glasdeckels verschlossen, der mit einem Zuleitungsrohr versehen war. Als Kitt wurde Wasserglas/Talkum verwendet. In dem Zuleitungsrohr befindet sich ein Glasrührer, mit dem der dünne Boden des zweiten Bechers zum Einleiten der Reaktion durchstossen und das Metallgemisch gerührt wurde. Vor dem Einbau in die Apparatur wurde die Probe auf 350° vorgewärmt und der aus dem Kitt entweichende Wasserdampf abgepumpt.

2. Schutz gegen Oxydation

Um eine Oxydation der verwendeten Metalle zu verhindern, wurde durch das Zuleitungsrohr Argon als Schutzgas geleitet, so dass die Probe stets unter dem Überdruck von einigen Torr stand. Da die Aufkittung nie ganz dicht war, strömte immer etwas Argon aus. Die entweichende Menge Argon wurde mit einem Riesefeldschen Strömungsmesser gemessen und betrug in der Regel 1 ccm/sec. Bei einer Kontrolle konnte eine Stunde nach dem Einbau an den flüssigen Metallen keinerlei Oxydhaut festgestellt werden. Um auch während des Durchstossens und Rührens den Luftzutritt zu verhindern, war das aus der Apparatur herausragende Ende des Zuleitungsrohres, wie aus Fig. 3 ersichtlich, mit einem T-Stück verschlossen. Seitlich wurde das Argon eingeleitet. Den oberen Abschluss bildete ein über den Rührer geschobener Gummiring, der straff in einem Stück Gummischlauch sitzt. Das ganze wirkt wie ein Simmerring, so dass sich der Rührer darin leicht drehen und auf- und abbewegen lässt.

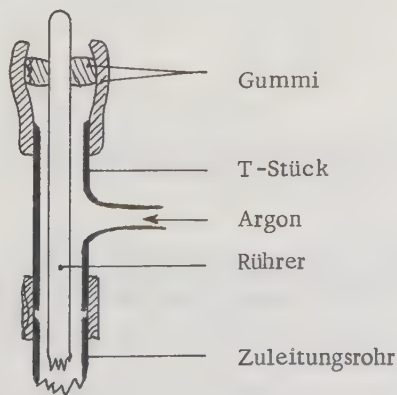


Fig. 3 Verschluss des Zuleitungsrohres

Da bei 470° Cadmium bereits einen Dampfdruck von 10 Torr besitzt, kann es nicht in den oberen vom Schutzgas direkt durchspülten Glasbecher eingebaut werden. Das bei den Poren des Kitts entweichende Argon nimmt nämlich Cadmiumdampf mit, und er oxydiert dann an der Luft. Versuche, bei denen dies nicht beachtet wurde, mussten verworfen werden, denn sie lieferten eine zu kleine Temperaturerniedrigung und streuten stark. Die ständige Wärmeentwicklung durch Oxydation von Cadmium täuschte nämlich in der Vorperiode einen zu hohen Nullpunkt des Differentialthermoelements vor. Da mit dem Mischen eine beträchtliche Dampfdruckerniedrigung verbunden ist, verschwindet nach dem Durchstoßen der oben beschriebene Effekt. Die Kalorimetertemperatur fällt daher in der Nachperiode, wie in Fig. 4 dargestellt ist, auf seinen richtigen Nullpunkt ϑ_0 ab. Da alle Ablesungen auf den zu hohen Nullpunkt ϑ'_0 bezogen werden, berechnet sich zwar die Temperaturzeitfläche um den schraffierten Teil zu gross.

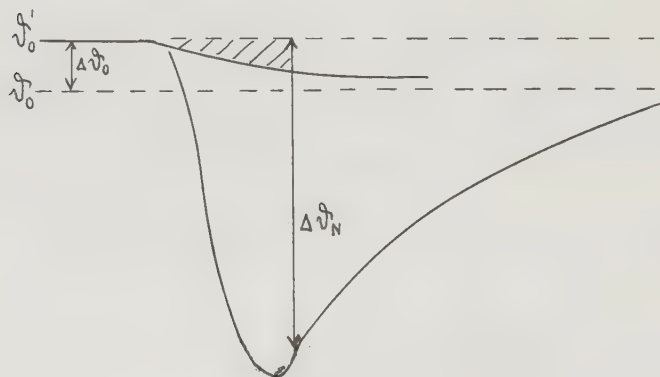


Fig. 4 Messung bei falschem Nullpunkt

Auch die erste Ablesung der Nachperiode $\Delta \vartheta_N$ fällt zu gross aus, aber die Abkühlungskonstante wird viel zu klein bestimmt. Da letzter Effekt die beiden ersten überwiegt, resultiert insgesamt ein zu kleiner Wert der berechneten Temperaturerhöhung.

3. Die elektrische Eichung

Bei unseren Versuchen wählten wir die Mengen der zu mischenden Metalle so, dass gerade 1 g-Atom flüssige Legierung entstand. Da die Atomwärmen von Bi und Cd fast gleich sind, hatte daher die Probe stets dieselbe Wärmekapazität.

Dies bestätigte sich auch experimentell: Die gemessenen Wasserwerte zeigten keinen systematischen Gang mit der Zusammensetzung der Proben. Der Wasserwert des Kalorimeters plus einer Probe mit 1 g-Atom Legierung ergab sich als Mittelwert von 8 Messungen zu 2.474 Joule/ μ V. (Für die Versuche im Bereich von 30 - 100 Atom% Cd war das Differentialthermoelement noch aus Nickel-Chromnickel. Erst nachher wurde es durch Platin-Platinrhodium ersetzt. Daher der um den Faktor 4 kleinere Wasserwert.)

Da es nicht möglich war, mehr als etwa 120 g (0.6 g-Atom) Bi im oberen Becher unterzubringen, reichte die Einwaage an Bi im Bi-reichen Teil des Diagramms (0-30 Atom% Cd) nur mehr für die Bildung von 0.6 - 0.7 g-Atom Legierung aus. Die in diesem Bereich bei verschiedenen Zusammensetzungen bestimmten Wasserwerte sind in Fig. 5 in Abhängigkeit von der Menge x der eingewogenen Metalle aufgetragen. Für den Wasserwert erhält man daraus die Gleichung

$$W = 9.166 + (x - 0.6) \cdot 1.02 \text{ Joule}/\mu\text{V} \quad (x \text{ in g-Atom}).$$

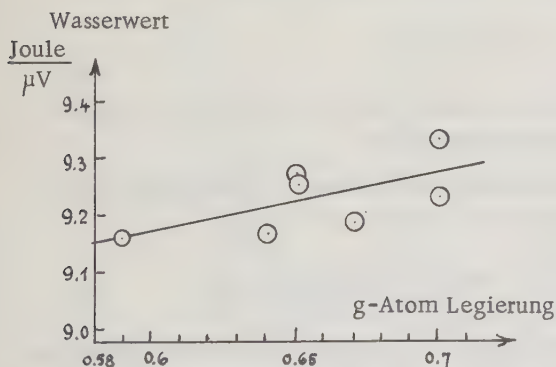


Fig. 5: Abhängigkeit des Wasserwerts von der Wärmekapazität der Probe

Da die Mischung von Cd und Bi endotherm verläuft, war noch die Frage zu prüfen, ob man die richtige Wärmetönung erhält, wenn man die bei der Reaktion beobachtete Temperaturerniedrigung mit dem aus einer Temperaturerhöhung des Kalorimeters bestimmten Wasserwert multipliziert. Dazu wurde in 3 Versuchen die Mischungswärme ΔH^m durch eine im Kalorimetermantel entwickelte, genau bekannte Joulesche Wärme Q kompensiert, so dass letzten Endes eine Temperaturerhöhung auftritt. Es gilt dann $\Delta H^m = Q - W \Delta \vartheta$ wobei $\Delta \vartheta$ die aus

beiden Vorgängen resultierende kleine Temperaturänderung des Kalorimeters bedeutet. Die durch Kompensation ermittelten Wärmetönungen stimmten mit den durch direkte Beobachtung der Temperaturerniedrigung erhaltenen Werten überein, woraus folgt, dass der Wasserwert des Kalorimeters unabhängig vom Vorzeichen der Wärmetönung ist.

II. Ergebnisse der Messungen

Die Mischungswärme im System Bi-Cd ist positiv, d.h. die Mischung ist mit einer Temperaturerniedrigung verbunden. Auffallend ist die Asymmetrie ihres Verlaufs mit der Zusammensetzung.

Im einzelnen wurde die Mischungswärme für 25 verschiedene Zusammensetzungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Konzentration x an Cd in g-Atom. Sie wurde aus den Einwaagen mit den Molekulargewichten von Bi (209.0) und Cd (112.4) berechnet. Die zweite Spalte zeigt die dabei gefundene Enthalpieänderung pro g-Atom. In der dritten Spalte ist die für die Diskussion nützliche Grösse

$$\xi = \Delta H^m / x(1-x)$$

tabelliert, ihr Kehrwert in der vierten Spalte. In den Figuren 6 bis 8 sind diese 3 Grössen ΔH^m , ξ und $1/\xi$, gegen x aufgetragen.

Für die ξ -Kurve wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate die in Fig. 7 eingezeichnete Näherungsfunktion berechnet. Sie lautet:

$$\xi = 2258 + 5328x - 16308x^2 + 17706x^3 \quad \text{Joule}/(\text{g-Atom})^3 \quad (1)$$

Die berechnete Ausgleichskurve ξ passt sich im mittleren Teil den Messpunkten gut an. Um jedoch das Verhalten der ξ -Kurve auch bei geringen Bi- und Cd-Konzentrationen experimentell festzulegen, müssten die dort auftretenden kleinen Wärmetönungen mit derselben prozentualen Genauigkeit gemessen werden, wie die grossen. Da dies nicht möglich ist, wurde die durch die Gleichungen

$$\xi = \text{Const} = 2800 \text{ Joule}/(\text{g-Atom})^3 \quad \text{für } 0 < x < 0.4 \text{ g-Atom Cd} \quad (2a, b)$$

$$\xi = \frac{10000}{5.786 - 4.767x} \text{ Joule}/(\text{g-Atom})^3 \quad \text{für } 0.6 < x < 1 \text{ g-Atom Cd}$$

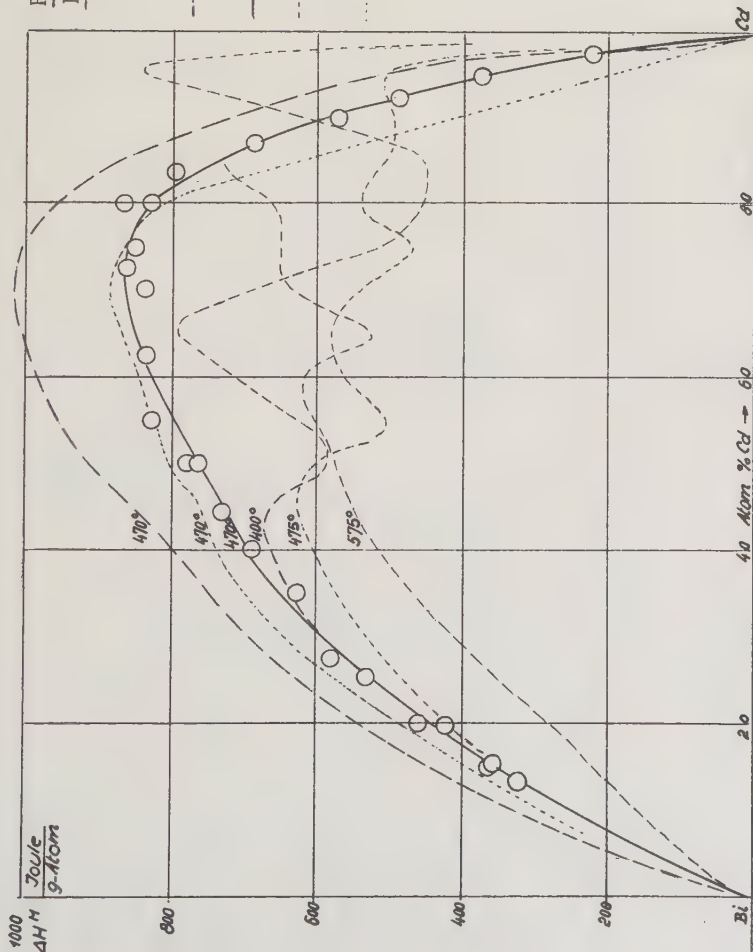
dargestellte Extrapolation gewählt. Die erste von ihnen ergibt sich durch direktes

Fig. 6

Mischungswärme

Bi-Cd

- J. F. Elliott und
J. Chipman
- eigene Messungen
- A. V. Nikoľskaya
u. Ya. J. Gerassimov
- O. Kubaschewski
J. A. Catterall
(berechnet)



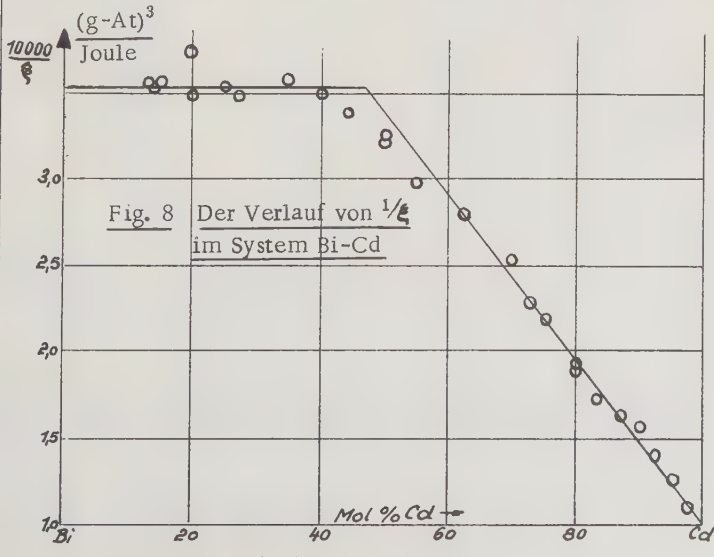
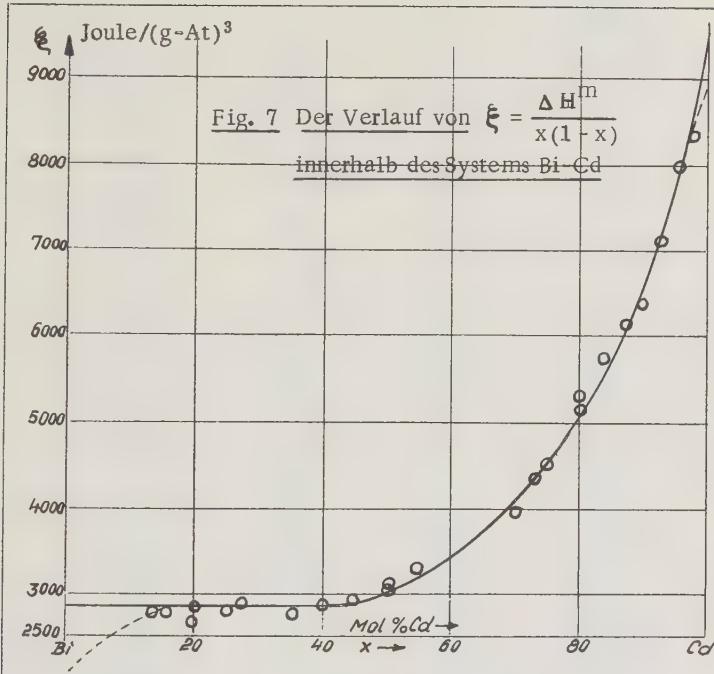


Tabelle 2: Kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme
im System Cd(l) - Bi(l)

x	ΔH^m	ξ	$10\,000/\xi$
0.1331	318.8	2763	3.618
0.1504	358.7	2812	3.555
0.1520	354.7	2752	3.633
0.1949	421.4	2686	3.725
0.1992	457.3	2867	3.488
0.2508	528.7	2814	3.553
0.2762	579.7	2900	3.448
0.3496	625.3	2750	3.635
0.4002 K	687.3	2864	3.491
0.4422	728.6	2954	3.384
0.5000	765.9	3064	3.263
0.5018	780.5	3122	3.202
0.5470	825.8	3344	2.990
0.6275	833.4	3566	2.803
0.7009 K	830.4	3962	2.523
0.7256	865.1	4345	2.301
0.7500	848.5	4525	2.209
0.8000	850.2	5314	1.881
0.8016 K	825.4	5165	1.936
0.8350	794.6	5767	1.734
0.8712	686.7	6126	1.632
0.8999	574.1	6372	1.569
0.9245	494.7	7119	1.404
0.9498	380.8	7986	1.252
0.9760	243.4	8365	1.196

x = Konzentration an Cd in g-Atom

ΔH^m = Mischungswärme in Joule/g-Atom

$\xi = \Delta H^m / x(1 - x)$ in Joule/g-Atom

K bedeutet, dass bei diesem Versuch die Mischungswärme wie auf Seite 15 beschrieben, durch gleichzeitiges Beheizen des Kalorimeters kompensiert wurde.

Verlängern des konstanten Verlaufs der ξ -Kurve im Bereich kleiner Cd-Konzentrationen auf $x = 0$ g-Atom. Für das Gebiet kleiner Bi-Konzentrationen wurde der in Fig. 8 eingezeichnete geradlinige Verlauf von $\frac{1}{\xi}$ zur Extrapolation auf $x = 1$ g-Atom benützt. Gleichung 2b wurde so aus den Werten $\frac{1}{\xi}$ für $0.6 < x < 1$ g-Atom der Tabelle 2 mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Aus den Gleichungen 2a, b erhält man unmittelbar die ersten Lösungswärmen

$$L = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H^m}{\partial x} = \xi(0)$$

von Cd in Bi in Cd, L_{Bi} und L_{Cd} zu

$$L_{Cd} = 2800 \text{ Joule/g-Atom} \quad \text{und} \quad L_{Bi} = 9814 \text{ Joule/g-Atom.}$$

Aus der Gleichung (1) für ξ folgt für die Mischungswärme die Beziehung

$$\begin{aligned} \Delta H^m = x(1-x) \cdot \xi = & 2258 \cdot x + 3070 \cdot x^2 - 21636 \cdot x^3 + \\ & + 34014 \cdot x^4 - 17706 \cdot x^5 \text{ Joule/g-Atom} \end{aligned} \quad (3)$$

Die folgende Wertetabelle enthält die aus dieser Gleichung von 10 zu 10 Atom% berechneten Mischungswärmen.

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	g-Atom
ΔH^m	238	450	602	699	764	818	855	823	608	Joule/g-Atom

Aus (3) errechnet sich die Grösse und Lage des Maximums zu $\Delta H_{\max}^m = 866$ Joule/g-Atom, $x_{\max} = 0.71$ g-Atom Cd.

Für einen Vergleich unserer Ergebnisse mit Gleichgewichtsmessungen, die stets nur partielle Grössen liefern, berechneten wir die aus unseren Werten folgenden partiellen Mischungswärmen $\Delta \bar{H}_{Bi}$ und $\Delta \bar{H}_{Cd}$. Ganz allgemein gilt

$$\Delta \bar{H} = \frac{\partial \Delta H^m}{\partial n} = \Delta H^m + (1-x)^2 \cdot \frac{\partial \Delta H^m}{\partial x}$$

Aus der Gleichung (3) für ΔH^m ergeben sich somit die partiellen molaren Mischungswärmen zu

$$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} = 2258 + 6140 x - 67978 x^2 + 179328 x^3 - 190572 x^4 + 70824 x^5$$

Joule/g-Atom

$$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = -3070 x^2 + 43272 x^3 - 102042 x^4 + 70824 x^5 \text{ Joule/g-Atom.}$$

Sie sind in Figur 9 dargestellt. Für die Randzonen wurde jedoch der aus den Gleichungen 2a, b sich ergebende Verlauf als der wahrscheinlichere eingezeichnet.

III. Vergleich mit anderen Autoren

Eine weitere kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme im System Bi-Cd liegt lediglich von M. KAWAKAMI (1927) vor. Sein Wert von $\Delta H^m = -30$ Joule/g-Atom im Maximum ist jedoch reichlich unwahrscheinlich. Da sein Reaktionsgefäß offen war, dürfte Oxydation seine Messungen verfälscht haben.

EMK-Messungen an flüssigen Bi/Cd-Legierungen wurden von vier verschiedenen Autoren unabhängig von einander ausgeführt. Aus den gemessenen elektromotorischen Kräften E der Legierung gegenüber Cd und deren Temperaturabhängigkeit erhalten sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung

$$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} = 2 F [E - T \cdot (\partial E / \partial T)_{P, T, n_{\text{Bi}}}] \quad F = \text{Faradaykonstante}$$

die partielle molare Mischungswärme des Cd. Berechnet man aus letzterer vermöge der Gibbs-Duhemschen Beziehung

$$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = \Delta \bar{H}_{\text{Cd}} \cdot \frac{1-x}{x} + \int_x^{1-x} \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} \cdot dx}{x^2} \quad x = \text{g-Atom Cd.}$$

die partielle molare Mischungswärme des Bi, so ist auch die integrale Mischungswärme

$$\Delta H^m = x \Delta \bar{H}_{\text{Cd}} + (1-x) \Delta \bar{H}_{\text{Bi}}$$

bekannt.

Als erster hat N.W. TAYLOR 1923 im System Bi-Cd die EMK-Messungen ausgeführt. Die aus seinen Messwerten berechneten partiellen Mischungswärmen des Cd sind in Fig. 10 eingezeichnet. Sie streuen jedoch so stark, dass eine Auswertung derselben auf integrale Größen aussichtslos ist und von dem Autor

auch gar nicht vorgenommen wurde. Schon wesentlich besser sind die Messungen von J.F. ELLIOTT und J. CHIPMAN 1951. Sie haben aus ihren EMK-Werten die in Fig. 6 eingezeichnete integrale Mischungswärme berechnet, die dem Verlauf nach sehr gut mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Lediglich der Absolutwert fällt um etwa 20% zu gross aus. Die von S. MELLGREN 1952 gefundenen EMK-Werte stimmen gut mit denen von E. und CH. überein, jedoch reicht die Zahl seiner Messpunkte nicht aus, als dass man allein aus ihnen ΔH^m errechnen könnte.

Neuerdings haben A.V. NIKOLSKAYA und Ya.J. GERASSIMOV (1954) nochmals relativ viele EMK-Messungen im System Bi/Cd ausgeführt. Während die anderen Autoren für die Berechnung von $\partial E/\partial T$ stets einen linearen Verlauf von E mit T innerhalb des Temperaturbereichs ihrer Messungen (meist 200°) angenommen haben, wollten sich die russischen Autoren durch Bestimmen der EMK bei 9 verschiedenen Temperaturen zwischen 400 und 650° von dieser Voraussetzung frei machen und eine evt. Temperaturabhängigkeit von $\partial E/\partial T$ berücksichtigen. Die von ihnen für die Temperaturen 400, 475 und 575° angegebenen, im Verlauf bereits ausgeglichenen Mischungswärmen sind in Fig. 6 eingezeichnet. Ihre etwas eigenartig anmutende Form zeigt, dass die für ein einwandfreies Festlegen von $\Delta \bar{H}_{Cd}$ und somit auch von ΔH^m nötige Genauigkeit in der Bestimmung von $\partial E/\partial T$ bei ihren Versuchen bei weitem nicht ausreichte.

Wir haben aus den Messwerten von N. und G. die partielle Mischungswärme von Cd für 470° unter der Voraussetzung der Temperaturunabhängigkeit von $\partial E/\partial T$ berechnet und in Fig. 10 eingetragen. Trotzdem dabei eine Mitteilung über die von obigen Autoren für verschiedene Temperaturen gefundenen $\Delta \bar{H}_{Cd}$ -Werte erfolgte, sind die Streuungen der Ergebnisse noch relativ gross.

Bemerkenswert ist, dass die partiellen molaren Mischungswärmen von Cd in Bi der russischen Autoren im Mittel etwas niedriger als die ihrer Vorgänger liegen, so dass der von O. KUBASCHEWSKI und J.A. CATTERALL unter Verwendung der Messdaten sämtlicher Autoren berechnete Verlauf von $\Delta \bar{H}_{Cd}$ und ΔH^m bis auf gewisse Feinheiten relativ gut mit dem von uns gefundenen übereinstimmt.

Der Vergleich der Ergebnisse, die die EMK und die kalorimetrische Bestimmung liefern, zeigt, dass die erste Methode für eine Messung der Bildungswärmen metallischer Systeme wohl nur als Notbehelf anzusehen ist. Wegen der Unsicherheit in der Bestimmung von $\partial E/\partial T$ ist bestenfalls eine Genauigkeit von 20% zu erwarten. Feinheiten des Verlaufs, wie sie z.B. innerhalb fester intermetallischer Phasen auftreten können, dürften durch EMK-Messungen kaum feststellbar sein.

Fig. 9

Partielle Mischungswärmen Bi-Cd

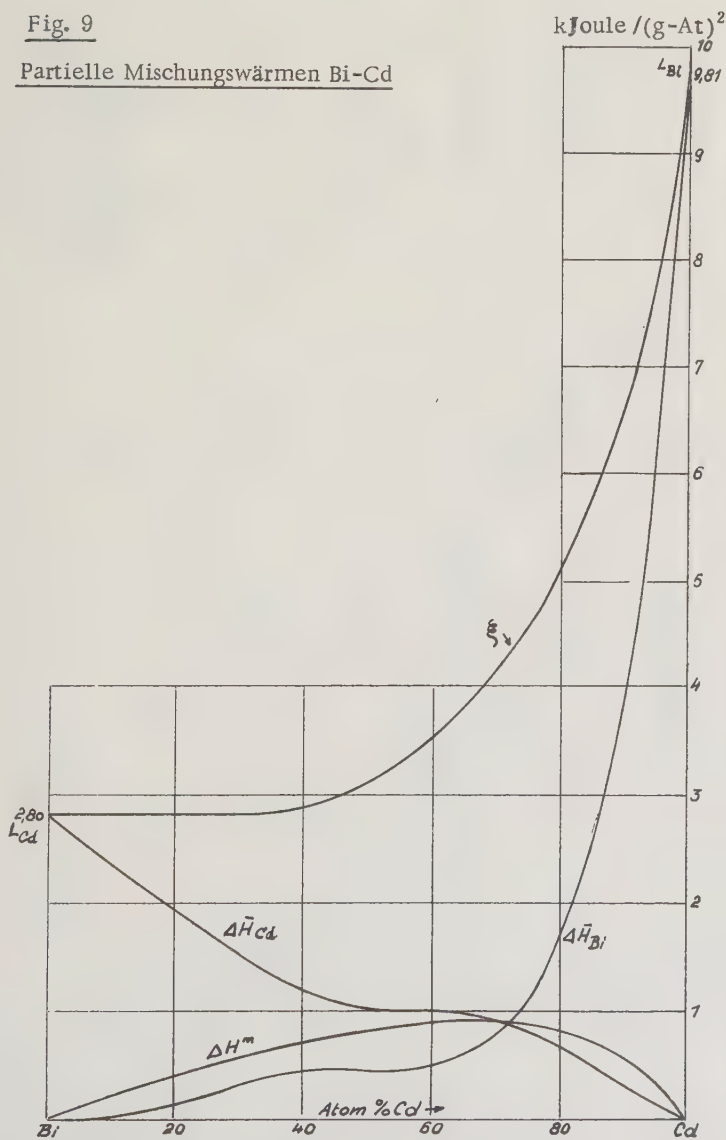
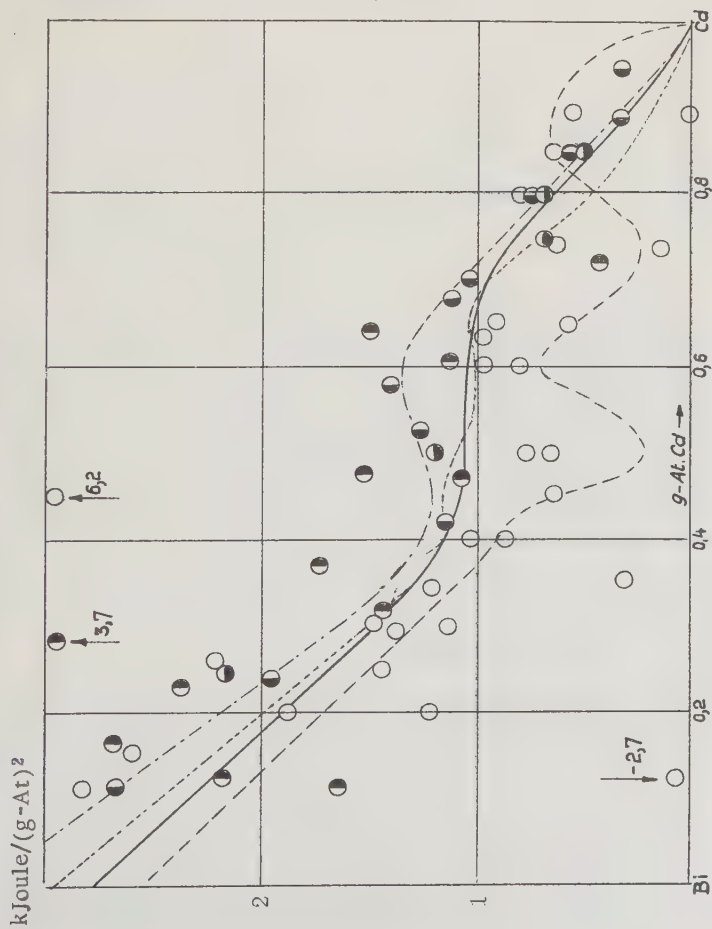


Fig. 10

Vergleich der aus den
EMK-Messungen erhaltenen, partiellen
Mischungswärmen des Cd



● N. W. Taylor 1923

● J. F. Elliott u. J. Chipman 1951

● S. Mellgren 1952

○ A. V. Nikolskaya und Ya. J. Gerassimov 1954

..... O. Kubaschewski und J. A. Catterall 1956 aus den EMK-Werten sämtlicher Autoren berechnet

— diese Arbeit

IV. Vergleich mit theoretischen Ansätzen

In den letzten Jahren ist von theoretischer Seite viel an einer molekular-statistischen Theorie der Flüssigkeiten und Lösungen gearbeitet worden. Fast all diese Überlegungen gehen von 2 Modellen, dem quasikristallinen oder dem Zellenmodell, aus. Ihre Aussagen über Mischungswärmen sollen mit unseren Ergebnissen verglichen werden.

1. Das quasikristalline Modell

Ihm liegt folgendes Bild des Flüssigkeitsgemisches zugrunde:

1. Die Atome der verschiedenen Partner haben ähnliche Gestalt und sind gleich gross.
2. Die Kraftfelder, die von einem Atom ausgehen, sind kugelsymmetrisch.
3. Die atomaren Schwingungen sind unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung. Das bedeutet, dass die Änderung der Entropie bei der Mischung nur einen von der Anordnung der Atome herrührenden Anteil hat. Das Spektrum der Wärmeschwingungen der flüssigen Legierung soll durch den Einbau von anderen Atomen nicht geändert werden.

Eine Mischung von Flüssigkeiten mit den oben genannten Eigenschaften bezeichnet man nach E.A. GUGGENHEIM als streng reguläre Lösung. Für die weitere Rechnung nimmt man eine quasikristalline Struktur der Flüssigkeit an, d.h. man stellt sich vor, dass jedes Atom gleich viel nächste Nachbarn hat und nur mit diesen in Wechselwirkung tritt. Letztere veranschaulicht man durch einen Bindungsstrich, dem eine von der Besetzung des Endpunkts abhängige Energie zukommt. Bezeichnet man mit ν_{AA} , ν_{BB} , ν_{AB} die Zahl der Bindungen von Typ A-A, B-B und A-B, mit e_{AA} , e_{BB} , e_{AB} die Energie einer entsprechenden Bindung, so ist die Gesamtenergie der Mischung

$$E = \nu_{AA} e_{AA} + \nu_{BB} e_{BB} + \nu_{AB} e_{AB}$$

sind die Energien e_{AA} und e_{BB} einer A-A bzw. B-B Bindung in der Mischung dieselben wie in den reinen Metallen, so erhält man für die Mischungswärme

$$\Delta H^m = - \nu_{AB} [e_{AB} - \frac{1}{2} (e_{AA} + e_{BB})] = - \nu_{AB} \cdot \varphi$$

Die Energie φ gibt dabei an, um wieviel die Bindungsenergie zwischen ungleichen Nachbarn höher liegt, als zwischen gleichen. Positives φ bedeutet demnach

Energiegewinn beim Mischen, also Bevorzugung von ungleichen Nachbarn, negatives φ das Gegenteil.

Bei der statistischen Behandlung des Problems ergibt sich die bis jetzt nicht streng beantwortbare Frage nach der Zahl $Z(\nu_{AB})$, die angibt, auf wieviele Weisen man n_A Atome A und n_B Atome B so auf $n_A + n_B$ Gitterplätze verteilen kann, dass gerade ν_{AB} Bindungen vom Typ A-B gebildet werden. $Z(\nu_{AB})$ ist also die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Makrozustandes, $S = k \cdot \ln Z(\nu_{AB})$ die Entropie der Mischung. Als Gleichgewichtszustand bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird sich ein solcher Zustand einstellen, bei dem die freie Enthalpie $G = E + p \cdot V - T \cdot S$ bzw., da pV zu vernachlässigen ist, die freie Energie

$$F = E - T \cdot S = - \nu_{AB} \cdot \varphi - T \cdot k \cdot \ln Z(\nu_{AB})$$

ein Minimum hinsichtlich der Anordnung der Atome hat. Aus dieser Bedingung errechnet sich dann für jedes Mischungsverhältnis ein gewisses ν_{AB} . Die Mischungswärme $\Delta H^m = - \nu_{AB} \cdot \varphi$ ist damit bestimmt. Wesentlich ist nun, dass im allgemeinen sich nicht der Zustand der gleichmässigen Verteilung der Atome A und B in der Mischung ergibt, sondern es wird, je nach dem Vorzeichen von φ , Assoziation von gleichartigen oder ungleichartigen Atomen eintreten.

Da jedoch $Z(\nu_{AB})$ nicht exakt berechenbar ist, geht man von einer rein statistischen Verteilung der Atome A und B in der Mischung aus, berechnet unter dieser Annahme die thermodynamischen Funktionen und entwickelt dann die Differenzen zu den Funktionen für die Verteilung, die sich wirklich einstellt, nach Potenzen von $\varphi/k \cdot T$. Für die rein statistische Verteilung erhält man

$$\Delta H^m = - x(1-x) \cdot Z \cdot N_0 \cdot \varphi$$

wobei N_0 die Loschmidtsche Zahl, Z die Anzahl der nächsten Nachbarn und x die Konzentration an A in g-Atom bedeutet. Diese nullte Näherung der Theorie der streng regulären Lösung ist gleichwertig mit der von J.H. HILDEBRAND definierten „regulären“ Lösung.

Nach ihr müsste für die Mischung $\Delta H^m/x(1-x) = \xi = \text{const.}$ gelten. Vergleicht man damit die von uns gefundene ξ -Kurve (Fig. 7), so erkennt man, dass diese Beziehung zwar bis zu einem Cd-Gehalt von $x = 0.4$ g-Atom gut erfüllt ist. Für grössere Anteile an Cd steigt jedoch die gefundene ξ -Kurve stark an. Versucht man die gefundene Abweichung mit höheren Näherungen für die streng reguläre Lösung zu erfassen, so scheitert dies vor allem daran, dass für letztere die Ausdrücke für ΔH^m und somit auch für ξ ebenfalls symmetrisch um $x = 0.5$ g-Atom sind, was wiederum die Gleichheit der ersten Lösungswärmen zur Folge hat.

Da also ganz allgemein für die streng reguläre Lösung die ersten Lösungswärmen gleich sein sollten, kann man die gefundene Differenz $L_1 - L_2$ als ein Mass für die Abweichung von diesem Modell ansehen. Für Bi-Cd hat $L_{\text{Bi}} - L_{\text{Cd}}$ den auffallend hohen Wert von 7.014 kJoule (g-Atom)².

Ganz allgemein lassen sich also die gefundenen Abweichungen vom regulären Verhalten auf den Einfluss eines Unterschieds in den ersten Lösungswärmen und eine Assoziation der Atome zurückführen. Nur der zweite Effekt kann durch höhere Näherungen für die streng reguläre Lösung berücksichtigt werden.

a) Der Unterschied in den ersten Lösungswärmen:

Die Regel, dass beim Mischen von Metallen mit verschiedenen Atomvolumen stets das mit dem grösseren die positivere erste Lösungswärme besitzt, lässt einen Zusammenhang zwischen den geometrischen Verhältnissen in der Lösung und der Differenz $L_1 - L_2$ vermuten. Wenn nämlich die verschiedenen Atome in der Lösung verschiedene Grösse besitzen, so ist offensichtlich die Koordinationszahl Z , somit auch die Zahl der gebildeten A-B Bindungen und daher auch die Wärmetönung beim Auflösen des grösseren Atoms in einer Flüssigkeit aus kleineren höher als im umgekehrten Fall. Quantitativ lässt sich jedoch aus dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial noch nichts folgern. Lediglich bei den Systemen, in denen der eine Partner Bi ist, verläuft die Differenz der ersten Lösungswärmen gleichsinnig mit dem relativen Unterschied im Abstand der Atome in den reinen Flüssigkeiten.

Da jedoch in allen Systemen, bei denen bisher eine grössere Differenz der ersten Lösungswärmen einwandfrei festgestellt wurde, das Metall mit dem grösseren Platzbedarf in der Lösung auch das höherwertige ist, könnte man auch den Valenzunterschied für die Verschiedenheit von L_1 und L_2 verantwortlich machen. Bei der statistischen Rechnung wurde stets vorausgesetzt, dass die Energie einer A-A bzw. B-B Bindung in der Mischung dieselbe sei, wie im reinen Metall. Da andererseits die metallische Bindung von den Valenzelektronen herrührt, würde das bedeuten, dass in der flüssigen Legierung die Valenzelektronendichte in der Nähe einer A-A bzw. B-B Bindung trotz der Änderung der Gesamtzahl der Valenzelektronen gleich bleibt. Dies widerspricht jedoch der Auffassung von den Bindungsverhältnissen in Legierungen und macht somit einen Zusammenhang zwischen der Energie einer AB-Bindung und der Zahl der Valenzelektronen in der Lösung verständlich. Um jedoch den Beitrag dieses Effekts und den des Grössenunterschieds gegeneinander abgrenzen zu können, müssen erst wesentlich mehr experimentelle Daten besonders für Mischungen zwischen eigentlichen Metallen vorliegen. Bei letzteren dürfte der Einfluss der Valenzelektronenkonzentration doch wesentlich klarer zu Tage treten, als bei den wegen ihres niedrigen Schmelzpunkts bis jetzt hauptsächlich untersuchten Halbmetallen.

b) Assoziation in der Mischung.

Die erste Näherung in der Theorie der streng regulären Lösung berücksichtigt die Assoziation von gleichartigen oder ungleichartigen Molekeln in der Lösung je nachdem ob φ negativ oder positiv ist. Für die Mischungswärme erhält man

$$\Delta H^m = -x(1-x) [N_O \cdot Z \cdot \varphi - 4 \frac{N_O \cdot Z \cdot \varphi^2}{k \cdot T} \cdot x(1-x)] ,$$

die Grösse ξ wird dann

$$\xi = \lambda - 4 \frac{\lambda^2}{Z \cdot R \cdot T} x(1-x), \quad \lambda = N_O \cdot Z \cdot \varphi .$$

Der mit der Assoziation verbundene Energiegewinn bewirkt also ein Durchhängen der ξ -Kurve nach negativen Werten gegenüber der geradlinigen Verbindung der beiden ersten Lösungswärmen. Wie ein Vergleich sämtlicher bis jetzt eindeutig festgelegter ξ -Kurven metallischer Systeme zeigt, bleibt dieses Ergebnis auch dann gültig, wenn L_1 und L_2 nicht mehr gleich sind und somit das Modell der regulären Lösung nicht zutrifft.

O.J. KLEPPA (1955, 2) hat deshalb vorgeschlagen, bei rein statistischer Verteilung der Atome als ξ -Kurve einer Mischung von Metallen mit verschiedenen ersten Lösungswärmen die Verbindungsgerade zwischen L_1 und L_2 anzunehmen. Dies bedeutet, dass jetzt die für die reguläre Lösung konstante Grösse $\lambda = z \cdot N_O \varphi$ innerhalb des Systems linear verlaufen soll. Eine statistische Begründung hierfür wurde jedoch weder von KLEPPA noch von H.K. HARDY (1953), der für eine solche Mischung den Namen „subreguläre Lösung“ vorschlug, versucht. Die Berücksichtigung von Assoziation bei der subregulären Lösung erfolgt sinngemäss, indem man, wie für in der nullten, auch in der ersten Näherung der Theorie der regulären Lösung $\lambda = Z \cdot N_O \cdot \varphi = L_1 + (L_2 - L_1) \cdot x$ setzt. KLEPPA erhält mit dieser Näherung befriedigende Übereinstimmung mit seinen experimentellen Ergebnissen.

Bei dem von uns untersuchten System Bi-Cd wäre daher der sehr steile Abfall von ξ im Bereich kleiner Bi-Konzentrationen als Assoziation von Bi-Atomen in der Cd-reichen Schmelze zu deuten. Infolge der hohen ersten Lösungswärme von Bi in Cd ist eine solche mit einem beträchtlichen Energiegewinn verbunden. Allerdings ist die Übereinstimmung mit dem für Assoziation korrigierten subregulären Ansatz nicht befriedigend. So fällt z.B. für $x = 0.7$ g-Atom Cd die Korrektur zum subregulären Modell um den Faktor 4,5 kleiner aus, als die beobachtete Abweichung. Man würde demgemäss für $\Delta H_{\max}^m \approx 1.45$ kJoule/g-Atom statt 0.86 kJoule/g-Atom erhalten.

2. Anwendung des Zellenmodells auf Mischungen

Neuerdings wurde von J. PRIGOGINE und V. MATHOT (1952) die für reine Flüssigkeiten von Lennard-Jones und Devonshire entwickelte Zellenmethode auf Mischungen erweitert. Bei diesem Modell denkt man sich die Flüssigkeit so in eine Anzahl von Zellen aufgeteilt, dass in der Mitte jeder Zelle jeweils ein Atom sitzt. Für die einzelnen Atome sei wieder annähernd gleiche Grösse und Kugelsymmetrie der Wechselwirkungskräfte vorausgesetzt. Ihre Bewegungen innerhalb ihrer Zellen ist durch das mittlere Potential $\bar{u}(r)$ der umgebenden Atome bestimmt. Für $u(r)$ wird entweder ein parabel- oder kastenförmiger Verlauf angenommen. Beides liefert im wesentlichen dieselben Ergebnisse. Die Konstanten des mittleren Potentials werden aus dem Potentialansatz von Lennard-Jones

$$u_{AA} = e_{AA} \left[\left(\frac{r_{AA}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{AA}}{r} \right)^6 \right]$$

für die Dispersionskräfte zwischen zwei Molekeln A-A ermittelt. Für die Anziehung zwischen zwei Molekeln B-B und A-B sind natürlich die Konstanten e und r andere. Kennt man sie, so kann man die beim Mischen auftretende Änderung des mittleren Potentials und daraus die Mischungswärme usw. berechnen. Da eine Änderung des Potentials innerhalb einer Zelle das Zellenvolumen entweder vergrössert oder verkleinert, ist mit dieser Theorie auch das Auftreten eines Mischungsvolumens

$$\Delta V^m = \frac{V_{AB}^m - x \cdot V_{AA}^m - (1 - x) V_{BB}^m}{x \cdot V_{AA}^m + (1 - x) V_{BB}^m}$$

d.h. die relative Abweichung des Mol-Volumens V_{AB}^m der Mischung von dem additiv aus dem Molvolumina der reinen Komponenten berechneten Wert erfassbar. Eine weitere Verbesserung gegenüber der quasikristallinen Theorie besteht darin, dass im Falle des parabelförmigen Potentialansatzes die Änderungen der Frequenz und damit der Energieverteilung der Wärmeschwingungen beim Mischen berücksichtigt wird.

Unter der Voraussetzung, dass die verschiedenen Atome rein statistisch in der Lösung verteilt sind und dass für die Konstante des Potentialansatzes zwischen zwei verschiedenen Molekeln die Beziehung $e_{AB} = \sqrt{e_{AA} \cdot e_{BB}}$ zutrifft, findet Prigogine folgende Gleichung für die Mischungswärme:

$$\Delta H^m = x(1 - x) \cdot A + 4.75 \cdot R \cdot T \cdot \Delta V^m$$

wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und A eine Konstante bedeuten. Der erste Term der Gleichung entspricht dem Ansatz für die reguläre Lösung, der zweite liefert den Beitrag des Mischungsvolumens zur Mischungswärme.

Für eine geschlossene Darstellung von ΔH^m , d.h. für eine Berechnung der Konstanten A und von ΔV^m aus den Daten der reinen Komponenten, war die oben gemachte, nur für Dispersionskräfte zutreffende Voraussetzung für die Berechnung von e_{AB} aus e_{AA} und e_{BB} unbedingt erforderlich. Aus dieser speziellen Annahme folgt, dass das Mischen stets mit Energiegewinn und Volumenverminderung verbunden sein müsste. Auf das System Bi-Cd wäre daher die obige Formel für ΔH^m gar nicht anwendbar. Wir wollen jedoch hiervon einmal absehen und die in obiger Formel zum Ausdruck kommende Aufteilung der Mischungswärme in einen regulären Anteil und den Beitrag des Mischungsvolumens auch für positive Mischungswärmen und Volumina als zutreffend betrachten, ohne jedoch zu versuchen, die Konstante A oder gar ΔV^m , wie dies auf Grund der von PRIGOLINE abgeleiteten Formel theoretisch möglich wäre, aus den Daten der reinen Metalle zu errechnen. Dann können wir bei unserem System mit den von Y. MATUYAMA (1929) für Bi-Cd gemessenen Werten für ΔV^m obigen Zusammenhang zwischen ΔH^m und ΔV^m prüfen. In Fig. 11 wurde so von der gefundenen Mischungswärme der Beitrag $4.75 \cdot R \cdot T \cdot \Delta V^m$ des Mischungsvolumens abgezogen, wobei für T die Temperatur eingesetzt wurde, bei der M. das Mischungsvolumen bestimmt hat ($600^\circ K$). Die so korrigierte Mischungswärme zeigt mit guter Näherung einen symmetrischen Verlauf, so dass für sie der reguläre Ansatz als gültig angesehen werden kann. Dies erkennt man besonders gut, wenn man die Grösse

$$\xi' = \frac{\Delta H^m - 4.75 \cdot R \cdot T \cdot \Delta V}{x(1-x)}$$

aufträgt, die jetzt annähernd horizontal verläuft. Daraus folgt, dass, wie die Formel von PRIGOLINE fordert, die Mischungswärme sich regulär verhält, wenn man von ihr die mit der Volumenvergrößerung verbundene Energieabnahme abzieht. Offensichtlich bewirkt die für das Abweichen vom regulären Verhalten verantwortliche starke Zunahme der Abstossungskräfte zwischen Bi- und Cd-Atomen im Cd-reichen Teil des Systems, dass auch das Mischungsvolumen dort besonders gross ist. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob diese additive Aufteilung der Mischungswärme in einen regulären Anteil und den Beitrag des Mischungsvolumens auch in anderen metallischen Systemen als gültig angesehen werden kann.

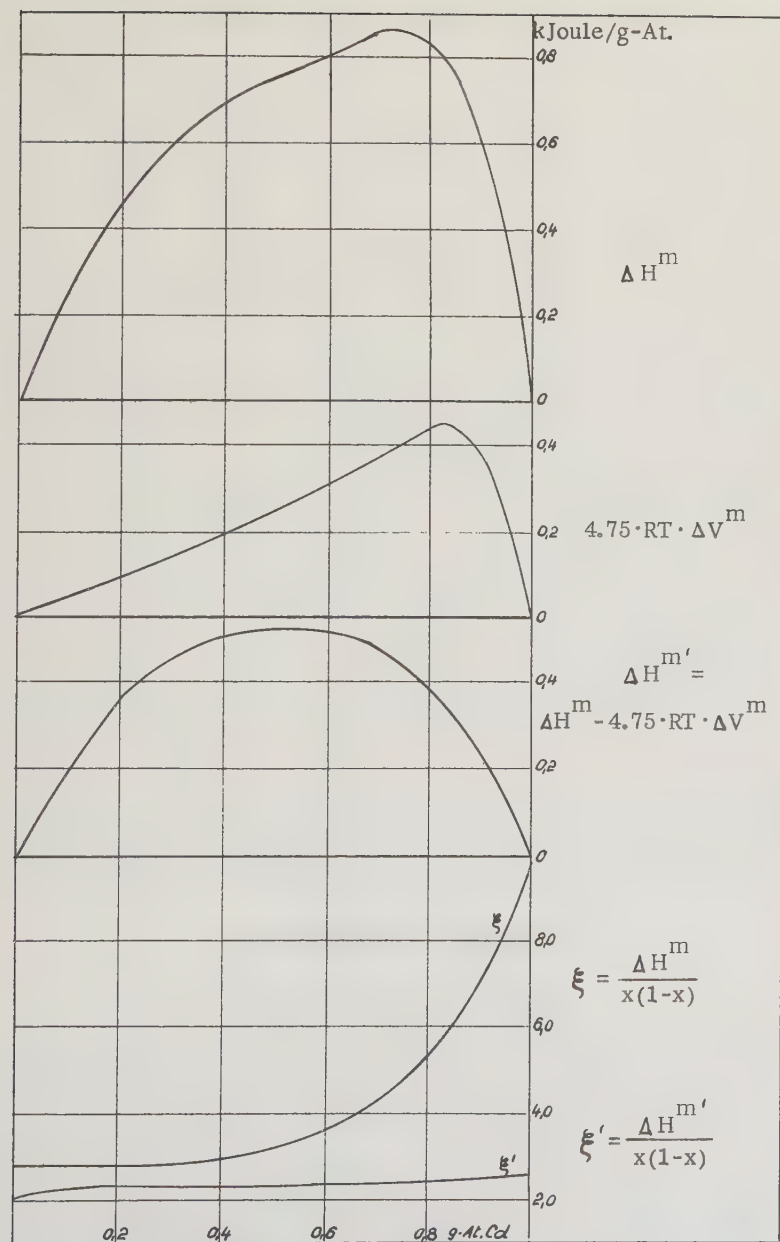


Fig. 11 Beitrag des Mischungsvolumens zur Mischungswärme

Messung der Bildungswärmen im System Ag(s) - Al(s) bei 470°

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der energetischen Verhältnisse bei der Bildung fester HUME-ROTHERY-Legierungen wurde in der vorliegenden Arbeit die Bildungswärme im System Ag-Al gemessen. Aus einer vorhergehenden Untersuchung (F. HUBER 1957) war bereits die Bildungswärme von Ag-Zn bekannt. Dieses System enthält die normalen HUME-ROTHERY Phasen β , γ und ϵ . Nach neueren Untersuchungen von G.V. RAYNOR und T.B. MASSALS-KI (1955) ist jedoch die hexagonale ξ -Phase die eigentliche $\frac{3}{2}$ Elektronenverbindung. Diese soll auch beim Zusatz von höherwertigem Metall solange bestehen bleiben, bis eine weitere Änderung der Gitterkonstanten auf Grund der zunehmenden Valenzelektronenkonzentration wegen der damit verbundenen Verzerrungsenergie des Gitters bei ungleichen Atomgrößen der Legierungspartner unmöglich wird. Es war deshalb von besonderem Interesse, im Ag-Al ein System zu studieren, das bei der Versuchstemperatur an Stelle von β , γ und ϵ nur eine einzige intermetallische Phase ξ besitzt. Als wichtigstes Ergebnis erhielten wir, dass die Bildungswärme im aluminiumreichen Teil ξ -Phase des Systems Ag-Al analog mit der Bildungswärme der ϵ -Phase im System Ag-Zn verläuft, wenn man diese gegen die Valenzelektronenkonzentration aufträgt. Da ferner Al und Ag in den von ihnen gebildeten Legierungen die gleiche Grösse haben, kann der sonst nur schwer anzugebende Beitrag der Spannungsenergie des Gitters zur Bildungswärme vernachlässigt werden, so dass gerade dieses System für einen Vergleich mit theoretischen Ansätzen besonders geeignet ist.

Im einzelnen wurde die Bildungswärme bei $470 \pm 3^\circ$ als Differenz der Lösungswärmen der unlegierten und legierten Metalle in flüssigem Zink bestimmt. Vorversuche hatten nämlich ergeben, dass von den bei 500° flüssigen Metallen nur Zink Aluminium schnell genug löst.

I. Beschreibung der Versuche

1. Herstellung der Legierungen

Die Legierungen wurden in einem elektrischen Ofen unter Luftabschluss mit Argon als Schutzgas erschmolzen. Die verwendeten Metalle waren Feinsilber von Degussa (99.99proz.) und Aluminium der Vereinigten Aluminiumwerke (99.99proz. mit Cu = 0.0005proz., Si = 0.0035proz., Fe = 0.0005proz.). Da geschmolzenes Aluminium leicht Silicium löst, wurden die Legierungen in Schmelzriegeln aus Degussit hergestellt. Die thermische Behandlung erfolgte bei allen Legierungen in gleicher Weise: Nachdem die Metalle geschmolzen und kräftig gerührt waren, wurde die Leistungszufuhr des Ofens so eingestellt,

dass sie gerade zur Aufrechterhaltung einer Endtemperatur von 470° ausreichte. Die Temperatur des Ofens fiel dann im Verlauf von 3 - 4 Stunden von der Schmelztemperatur ($800 - 1000^{\circ}$) auf die Versuchstemperatur 470° ab. Die Abkühlungsgeschwindigkeit war so bei allen Legierungen die gleiche. Die Proben wurden dann noch etwa 10 Stunden bei 470° getempert und zuletzt in Wasser abgeschreckt. Bei den kritischen aluminiumreichen Legierungen wurde die Temperatuer mit einem Fallbügelregler geregelt. Nach dem Schmelzen wurde zur Kontrolle der Einwaage die Legierung nochmals abgewogen. Die Differenzen zur eingewogenen Menge lagen zwischen + 10 und - 20 mg, das sind maximal 0.1% der gesamten Einwaage oder 0.7% des im Unterschuss vorhandenen Metalls. Auf eine chemische Analyse konnte deshalb verzichtet und die Zusammensetzung direkt aus den eingewogenen Mengen berechnet werden.

Von jeder Legierung wurde ein Längsschliff hergestellt und dieser auf Grobseigerung untersucht. Letztere wurde bei keiner der Legierungen festgestellt. Ausserdem konnte aus dem Schliffsbild entnommen werden, dass die gemäss dem Zustandsdiagramm einphasigen Legierungen tatsächlich homogen waren. Als Ätzmittel wurde entweder Chromsäure oder Schwefelsäure + Kaliumpermanganat verwendet, wovon das letztere nur in frisch vorbereitetem Zustand wirksam ist. Da die Legierungen der ξ -Phase an feuchter Luft schnell anlaufen, wurden sie im Exsikkator aufbewahrt.

2. Zurichten der Proben

Die Versuchstechnik war im wesentlichen dieselbe, wie die auf Seite 13 bei den Mischungswärmen beschriebene. Das Reaktionsgefäss war wiederum ein Becher aus Jenaer Glas, der stets 100.0 ± 0.5 g flüssiges Zink enthielt und mit einem Glasdeckel mit Zuleitungsrohr verschlossen war. Im letzteren befand sich ein Glasrührer, an dem die zu lösenden Metalle, in Form von durchbohrten Plättchen befestigt sind. Der Rührer wird zum Einleiten der Reaktion in das Zink getaucht und dann von oben her mit einem kleinen Motor angetrieben. In einem Leerversuch stellten wir fest, dass sich dabei keine messbare Rührwärme entwickelt. Um Oxydation zu vermeiden, wurde, wie auf Seite 13 beschrieben, wiederum Argon als Schutzgas von oben eingeleitet.

Als Lösungsmittel wurde anfangs Zink p.a. verwendet, später gingen wir jedoch zu dem billigeren chemisch reinen Zink über, da sich herausstellte, dass die Lösungswärmen für beide Zinksorten dieselben sind. Um 100 g Zink in dem Versuchsgefäss unterzubringen, wurde das in Form von Granuli oder Stangen angelieferte Zink erst in einem grossen Tiegel geschmolzen und daraus Blöcke von etwa 100 g gegossen. Das Ausgiessen hatte ausserdem den Vorteil, dass die auf der Schmelze schwimmenden, von der oberflächlichen Oxydhaut

der Granuli stammenden Verunreinigungen zurückblieben. In Anbetracht der hohen Bildungswärme des Al_2O_3 von etwa 400 kcal/Mol war es notwendig, auch Spuren von Sauerstoff aus dem Lösungsmittel zu entfernen. Deshalb wurde von vornherein dem verwendeten Zink 0,25 Gew. % Aluminium zugesetzt, das sofort allen Sauerstoff bindet und so die Schmelze oxydfrei macht.

II. Ergebnisse der Messungen

1. Bestimmung der Wasserwerte

Da für alle Versuche die gleiche Menge Lösungsmittel (100 g Zink) verwendet wurde, war die Wärmekapazität der Probe und somit der Wasserwert des Kalorimeters stets derselbe. Es genügte daher, hin und wieder die Anordnung elektrisch zu eichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3a zusammengestellt. Darnach beträgt der Wasserwert des Kalorimeters als Mittelwert von 14 Messungen $W = 10,07 \text{ Joule}/\mu\text{V}$. Der mittlere Fehler der Einzelmessung berechnet sich zu $m_E = 0,7\%$. Während der ganzen Versuche war kein systematischer Gang der Wasserwerte festzustellen.

2. Lösungswärmen der Randkomponenten

Die Lösungswärmen des reinen Aluminiums und Silbers sind in Tabelle 3b, c zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die gelöste Menge in Gramm, die zweite die dabei gefundene Wärmetönung in Joule. Negatives Vorzeichen entspricht einer Wärmeentwicklung beim Lösen. Es wurde bei allen Versuchen stets nur so viel gelöst, dass die Gesamtkonzentration an Al + Ag weniger als 4 Atom% betrug. Da bei diesen geringen Konzentrationen eine Wechselwirkung der gelösten Atome untereinander nicht ins Gewicht fällt, sind die gefundenen Wärmemengen proportional der gelösten Menge. Aus demselben Grund berechnen sich auch die Wärmetönungen, die man bei gleichzeitigem Auflösen von Silber und Aluminium erhält, additiv aus den Lösungswärmen der reinen Metalle. Zur experimentellen Prüfung wurden in 12 Versuchen verschiedene Mengen von Ag und Al gleichzeitig gelöst. Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 3d zusammengestellt. Spalte 1 und 2 enthalten die Mengen Ag und Al in Gramm, Spalte 3 die gefundene Wärmetönung. In Fig. 12 sind die gefundenen Werte, umgerechnet auf 1 g-Atom unlegierter Metalle, eingetragen. Man erkennt, dass die Lösungswärmen der unlegierten Metalle sich innerhalb der Fehlergrenzen rein additiv aus denen der reinen Metalle zusammensetzen. Wertet man sämtliche Messpunkte der Tabelle 2b, c, d mit der Methode der kleinsten Quadrate aus, so erhält man für die Lösungswärmen q die Gleichung:

$$q = -114,9 \cdot a + 812,4 \cdot b \quad \text{Joule/g}$$

wobei a bzw. b die gelösten Mengen Ag und Al in g bedeuten. Rechnet man diese Beziehung mit den Atomgewichten von Ag $M = 107.88 \text{ g/g-Atom}$ und Al $M = 26.98 \text{ g/g-Atom}$ auf 1 g-Atom gelöstem Metall um, so erhält man

$$Q = -12.40 + 34.30 \times \quad \text{k-Joule/g-Atom,}$$

wobei x den Anteil an Al in g-Atom angibt. Diese Gerade ist in Fig. 12 eingezeichnet. Die Unsicherheit der additiv berechneten Lösungswärmen beträgt im Mittel $\pm 30 \text{ Joule/g-Atom}$.

3. Lösungswärme der Legierungen

Von jeder Legierung wurde in 3 Versuchen die Lösungswärme bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die Zusammensetzung der Legierung in g-Atom Al, die zweite die gefundene Lösungswärme pro Gramm an. Die dritte Spalte enthält die auf 1 g-Atom umgerechnete Lösungswärme. Die Mittelwerte sind für jede Legierung in Fig. 12 eingezeichnet. In der vierten wurde die Bildungswärme eingetragen. Sie ergab sich als Differenz zwischen der aus der Gleichung für die unlegierten Metalle derselben Zusammensetzung errechneten Lösungswärme und den Werten der Spalte 3. In Fig. 13 sind die Mittelwerte der Bildungswärmen mit ihren Fehlern eingetragen. Letztere betrugen im Mittel für jede Legierung $\pm 120 \text{ Joule/g-Atom}$. Da die Lösungswärme für Aluminium in Zink ziemlich gross ist, sind die Bildungswärmen besonders für die aluminiumreichen Legierungen als kleine Differenz zweier grosser Zahlen mit einem vergleichsweise grossen Fehler behaftet. Die erzielte Genauigkeit reicht jedoch völlig aus, den Verlauf der Bildungswärme einwandfrei festzulegen.

III. Vergleich mit anderen Autoren

Kürzlich haben M. HILLERT, B.L. AVERBACH und M. COHEN (1956) die Bildungswärmen im System Ag-Al mit Hilfe von EMK Messungen bestimmt. Bei ihren Untersuchungen stellte sich jedoch, besonders für die Ag-reichen Legierungen, niemals, wie an sich zu fordern wäre, eine konstante EMK ein, und H.A.L. bestimmten vollkommen willkürlich die thermodynamischen Daten aus den Anfangswerten. Die Temperaturabhängigkeit ihrer Messungen und damit auch die daraus berechnete Entropie streute daher besonders stark, so dass die berechnete Bildungswärme lediglich für die δ -Phase und die Al-reiche Grenzkomponente der ξ -Phase befriedigend mit den richtigen kalorimetrischen Ergebnissen übereinstimmt. In Fig. 13 sind die von obigen Autoren für 550° berechneten ΔH^m Werte eingetragen. Diese liegen im Bereich der α - und Ag-reichen

Tabelle 3

a) Die Wasserwerte:

Q	W	ε
881	10.06	1
800	10.05	2
489	10.02	5
1092	10.24	-17
774	10.05	2
542	9.96	11
795	10.11	- 4
793	10.12	- 5
774	10.06	1
334	10.20	-13
1165	10.07	0
530	10.11	- 4
602	10.05	2
431	9.95	12

Q = entwickelte Wärmemenge in Joule

W = Wasserwert in Joule/ μV

$$\varepsilon = \bar{W} - W$$

Mittelwert $\bar{W} = 10.07$ Joule/ μV

mittlerer Fehler der Einzelmessung

$$m_E = 0.7 \%$$

b) Lösungswärme des
reinen Silbers:

a	L
2.013	- 240
2.594	- 291
3.072	- 346
3.665	- 431
3.741	- 430
3.829	- 441

c) Lösungswärme des
reinen Aluminiums:

b	L
0.835	+ 675
0.853	+ 686
1.064	+ 859
1.075	+ 870
1.123	+ 913
1.193	+ 973
1.190	+ 1021

Tabelle 4: Lösungs- und Bildungswärmen im System Ag - Al

	x	L	L ^m	ΔH^m	Mittelwert	
α -Phase	0.0714	-87.8	-8.96	-0.99	-0.95	± 0.15
		-85.9	-8.77	-1.18		
		-90.8	-9.27	-0.68		
	0.1122	-65.7	-6.43	-2.12	-1.87	± 0.13
		-68.9	-6.74	-1.81		
		-70.0	-6.86	-1.69		
	0.1397	-58.4	-5.64	-1.97	-2.24	± 0.18
		-54.6	-5.27	-2.34		
		-55.5	-5.36	-2.25		
		-54.2	-5.24	-2.37		
	0.1757	-38.3	-3.58	-2.79	-2.86	± 0.05
		-36.6	-3.41	-2.96		
		-37.8	-3.53	-2.84		
$\alpha + \xi$ -Phase	0.2178	-21.3	-1.92	-3.01	-3.15	± 0.11
		-17.8	-1.61	-3.32		
		-20.1	-1.82	-3.11		
ξ -Phase	0.2501	2.0	0.17	-3.99	-3.94	± 0.11
		- 1.2	-0.09	-3.73		
		3.0	0.27	-4.09		
	0.2664	10.1	0.86	-4.12	-4.02	± 0.06
		8.1	0.68	-3.94		
		8.8	0.77	-4.00		
	0.3252	36.5	2.98	-4.23	-4.24	± 0.14
		39.7	3.23	-4.48		
		33.8	2.76	-4.01		
	0.3769	57.7	4.46	-3.93	-4.08	± 0.09
		61.9	4.78	-4.25		
		59.4	4.59	-4.06		
	0.3974	58.4	4.42	-3.19	-3.21	± 0.13
		64.0	4.84	-3.61		
		56.7	4.21	-2.98		
		56.9	4.31	-3.08		
	0.4146	59.8	4.44	-2.62	-2.68	± 0.10
		58.0	4.31	-2.49		
		60.4	4.49	-2.67		
		63.9	4.75	-2.93		

Tabelle 4 Fortsetzung

	x	L	L ^m	ΔH^m	Mittelwert
$\xi + \delta$ -Phase	0.4308	70.3	5.11	-2.73	
		74.2	5.40	-3.02	-2.81 ± 0.11
		69.5	5.06	-2.68	
	0.4475	8.9	6.34	-3.39	
		8.8	6.28	-3.32	-3.36 ± 0.04
		7.9	5.67	-2.72	14 Std. eingebaut
	0.4602	9.1	6.42	-3.03	
		8.2	5.77	-2.38	24 Std. getempert
		8.3	5.84	-2.45	-2.41 ± 0.01
		8.2	5.79	-2.40	
	0.4890	11.0	7.65	-3.28	
		11.6	8.06	-3.69	-3.39 ± 0.16
		10.9	7.58	-3.11	
	0.5000	10.7	6.79	-2.04	von 550° abgeschreckt
		10.6	6.73	-1.98	-2.04 ± 0.03
		10.8	6.86	-2.11	
	0.5098	11.3	7.66	-2.91	n. 7 Wochen gemessen
		11.8	7.88	-2.79	
		12.1	8.09	-3.00	-2.98 ± 0.11
	0.5245	12.4	8.24	-3.15	
		13.0	8.46	-2.87	
		13.0	8.46	-2.87	-2.90 ± 0.03
	0.5541	13.1	8.54	-2.95	
		14.9	9.41	-2.80	
		14.7	9.29	-2.68	-2.74 ± 0.05
	0.5745	16.6	10.20	-2.89	
		16.8	10.32	-3.01	
		16.3	10.02	-2.72	-2.86 ± 0.07
		16.5	10.14	-2.83	
	0.5799	17.0	10.37	-2.88	
		16.9	10.30	-2.81	-2.84 ± 0.02
	0.6003	17.8	10.57	-2.38	
		17.8	10.57	-2.38	-2.40 ± 0.02
		17.9	10.62	-2.43	

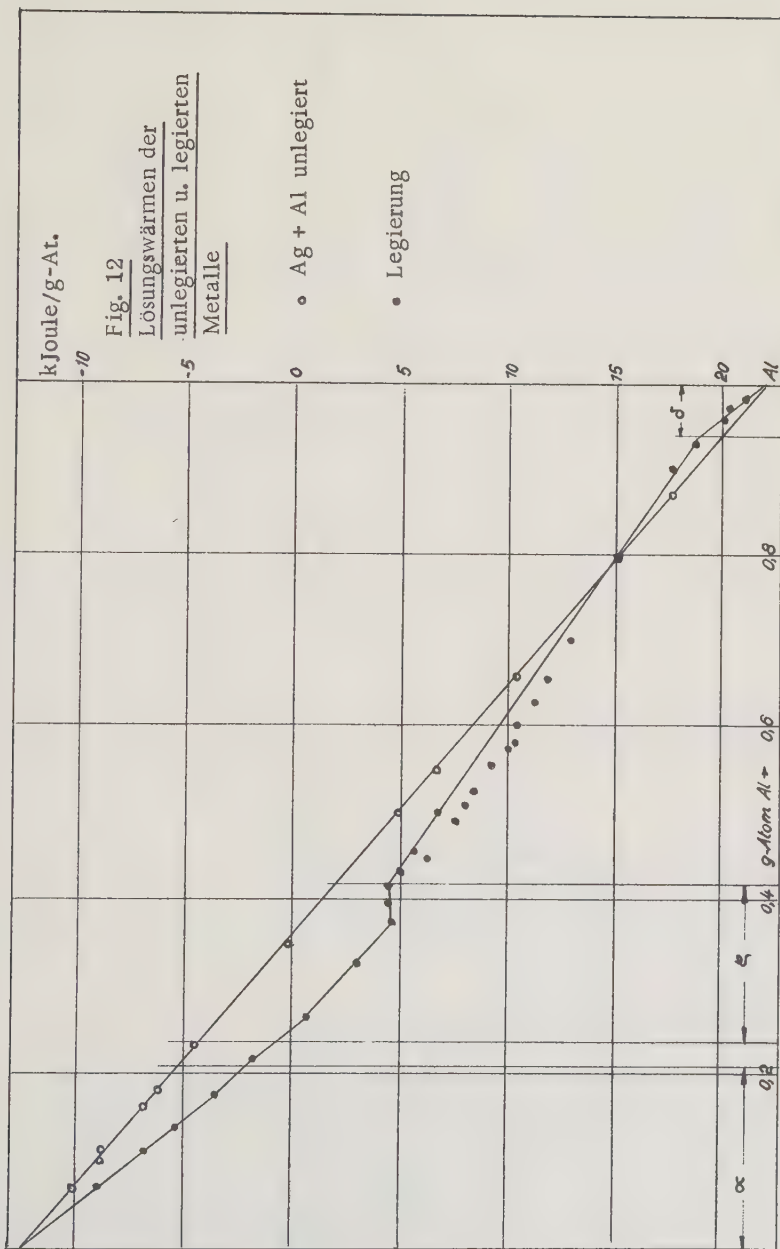
Tabelle 4 Schluss

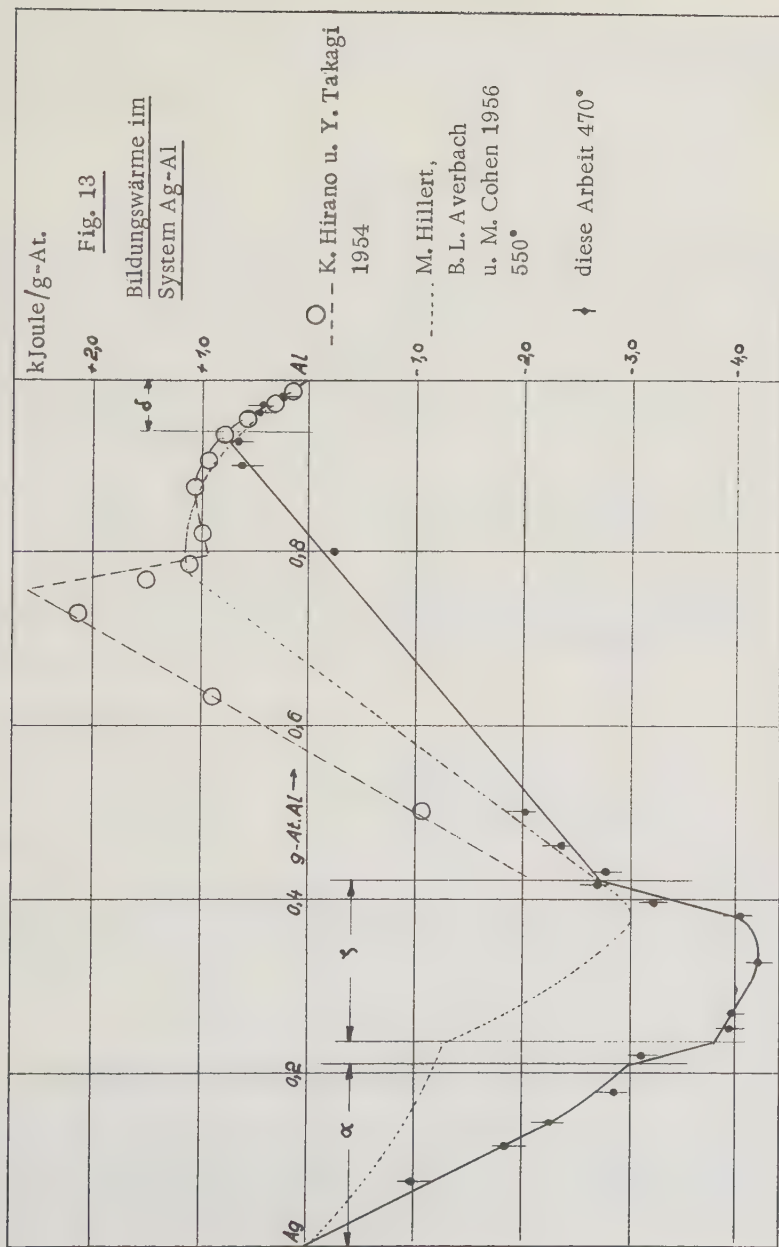
	x	L	L ^m	ΔH ^m	Mittelwert
ξ+δ-Phase	0.6287	20.1	11.45	-2.29	7 Tage getempert -2.31 ± 0.11
		19.6	11.18	-2.02	
		20.3	11.58	-2.42	
		20.5	11.68	-2.52	
	0.6552	21.8	11.98	-1.91	-1.88 ± 0.09
		21.5	11.77	-1.70	
		22.0	12.09	-2.02	
	0.7030	25.8	13.15	-1.44	-1.34 ± 0.10
		25.4	12.94	-1.23	
	0.7998	35.0	15.13	-0.10	7 Tage getempert -0.25 ± 0.07
		35.6	15.38	-0.35	
		35.5	13.34	-0.31	
	0.8999	50.9	17.87	+0.60	7 Tage getempert +0.64 ± 0.13
		51.4	18.04	+0.43	
		50.1	17.59	+0.88	
	0.9301	57.9	18.89	+0.61	7 Tage getempert +0.65 ± 0.13
		57.0	18.60	+0.90	
		58.4	19.05	+0.45	
δ-Phase	0.9615	65.9	19.82	+0.76	+0.46 ± 0.15
		67.5	20.30	+0.28	
		67.3	20.24	+0.34	
	0.9699	69.2	20.35	+0.52	7 Tage getempert +0.41 ± 0.10
		69.2	20.35	+0.52	
		70.3	20.67	+0.20	
	0.9816	74.0	21.07	+0.20	+0.23 ± 0.11
		74.5	21.22	+0.05	
		73.1	20.82	+0.45	

x = Zusammensetzung der Legierung in g-Atom Al

L = Lösungswärme in Joule/Gramm

L^m = Lösungswärme in kJoule/g-AtomΔH^m = Bildungswärme in kJoule/g-Atom





ξ -Phase etwa 65% niedriger, als unsere Werte und stimmen auch dem Verlauf nach innerhalb der ξ -Phase nicht mit ihnen überein.

K. HIRANO und Y. TAKAGI (1954) haben aus ihren Messungen der spezifischen Wärme an aluminiumreichen Ag-Al-Legierungen die Wärmetönung ΔH_1 bei der Umwandlung

$$\frac{0.58 - x}{0.58} \cdot \text{Al} + \frac{x}{0.58} \xi \longrightarrow \delta + \Delta H_1(\vartheta)$$

berechnet, diese allerdings etwas ungenau als Lösungswärme bezeichnet. Dabei nahmen sie an, dass in ihren Proben bei Zimmertemperatur keine δ -Phase mehr vorliegt. Dann erhalten sie die Umwandlungswärme von ξ in δ -Phase aus der, einem g-Atom der Legierung von Zimmertemperatur bis zur Temperatur der völligen Umwandlung in δ zugeführten Wärmemenge $H_0(\vartheta)$, abzüglich der Energie, die nötig wäre, um Al und ξ -Phase getrennt voneinander auf die Umwandlungstemperatur zu bringen. Also

$$\Delta H_1(\vartheta) = H_0(\vartheta) - \int_0^{\vartheta} \left[\frac{0.58 - x}{0.58} C_{p\text{Al}} + \frac{x}{0.58} C_{p\xi} \right] dT$$

$C_{p\text{Al}}$ bzw. $C_{p\xi}$ sind dabei die spezifischen Wärmen von reinem Al bzw. der ξ -Phase. $x = 0.58$ g-Atom Ag gibt die Lage der Phasengrenze ξ an. Letztere ist unabhängig von der Temperatur.

Ersetzen wir $C_{p\xi}$ durch

$$C_{p\xi} = 0.58 \cdot C_{p\text{Ag}} + 0.42 C_{p\text{Al}} + \Delta$$

so erhalten wir für

$$\Delta H_1(\vartheta) = H_0(\vartheta) - \int_0^{\vartheta} [x C_{p\text{Ag}} + (1 - x) C_{p\text{Al}}] dT - \frac{x}{0.58} \int_0^{\vartheta} \Delta dT$$

Die Grösse

$$\Delta H_0(\vartheta) = H_0(\vartheta) - \int_0^{\vartheta} [x C_{p\text{Ag}} + (1 - x) C_{p\text{Al}}] dT$$

wurde von den oben genannten Autoren berechnet. Um die Bildungswärme der δ -Phase aus reinem Ag und Al bei der Temperatur ϑ zu erhalten, muss zu $\Delta H_1(\vartheta)$ noch die Bildungswärme von $\frac{x}{0.58}$ g ξ -Phase addiert werden. Also:

$$\Delta H_{\delta}(\vartheta) = \Delta H_1(\vartheta) + \frac{x}{0.58} \Delta H_{\xi}(\vartheta) = H_O(\vartheta) + \frac{x}{0.58} (\Delta H_{\xi}(\vartheta) - \int_0^{\vartheta} \Delta T) .$$

Oder wegen des Kirchhoffschen Satzes

$$\Delta H_{\delta}(\vartheta) = H_O(\vartheta) + \frac{x}{0.58} \Delta H_{\xi}(0) .$$

Die Bildungswärme $\Delta H_{\delta}(\vartheta)$ der δ -Phase bei der Temperatur ϑ , erhält man also, indem man zu $H_O(\vartheta)$ die auf null Grad umgerechnete Bildungswärme der bei dieser Temperatur in der Legierung vorliegenden Menge ξ -Phase addiert. Nehmen wir in erster Näherung die Bildungswärme der ξ -Phase als temperaturunabhängig an, so können wir mit unserem Wert für die ξ -Phase $\Delta H_{\xi}(0) = \Delta H_{\xi}(470) = -2.75$ kJoule/g-Atom aus den Daten der Japaner die Bildungswärme der δ -Phase berechnen. Die so gefundenen Ergebnisse sind in Fig. 13 eingetragen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich die eingezeichneten Werte jeweils auf verschiedene Temperaturen ϑ , nämlich auf die Löslichkeitsgrenze bei der betreffenden Zusammensetzung, beziehen. Trotzdem könnte die Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen nicht besser sein. Bei höheren Ag-Konzentrationen zeigt die von den japanischen Autoren gefundene Lösungswärme einen etwas ungewöhnlichen Verlauf. Sie deuten den starken Anstieg ab 0.2 g-Atom Ag als Brillouinzoneneffekt. In einer folgenden Arbeit wird der Verlauf der Bildungswärme in der δ -Phase bei 550° nachgeprüft werden, zumal sich der weitere Verlauf nicht mit unseren Beobachtungen in Einklang bringen lässt.

IV. Diskussion der Ergebnisse

1. Allgemeines über Bildungswärmen fester metallischer Phasen

Unter der Bildungswärme einer Legierung versteht man den Unterschied in der Gitterenergie zwischen dem reinen und dem legierten Metall. Bevor wir daher die Änderung des Energieinhalts durch den Einbau eines Fremdatoms diskutieren, soll erst gezeigt werden, wie man sich die Gitterenergie eines reinen Metalls auf Elektronengas und Atomrümpfe aufgeteilt denkt.

a) Energieinhalt des Elektronengases:

Als mittlere Energie des Elektronengases gegenüber dem Grundniveau des Leitfähigkeitsbandes bezeichnet man die sogenannte Fermienergie.

$$E_F = 2 \int E \cdot N(E) \cdot dE \quad (1)$$

wobei $N(E) \cdot dE$ die Anzahl der Eigenzustände im Energieintervall dE bedeutet. Summiert wird über die Gesamtzahl Z der Valenzelektronen. Der Faktor 2 rührt von der doppelten Besetzungsmöglichkeit jedes Energieterms mit Elektronen der beiden Spinrichtungen her. Der obige Ausdruck gilt streng nur für den absoluten Nullpunkt. Wegen der geringen spezifischen Wärme des Elektronengases ändert sich E_F bei höheren Temperaturen jedoch nur wenig. Für eine genaue Berechnung der Gesamtenergie des Elektronengases im Potential der Atomrümpfe wäre ferner die Energie der elektrostatischen und der Spinwechselwirkung der Elektronen untereinander zu berücksichtigen.

Die Termdichte $N(E)$ hat für ein freies Elektron parabelförmigen Verlauf.

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \right)^{2/3} \cdot \sqrt{E} \quad (2)$$

V = Volumen, h = Plancksches Wirkungsquantum.

Für ein Elektron im periodischen Gitterpotential modifiziert sich entsprechend dem Bändermodell diese Verteilung wie aus Fig. 14 ersichtlich, so, dass am oberen Bandrand die Zahl der Elektronenzustände pro Energieintervall zunächst ein wenig zunimmt und dann stark abfällt. Die Lage des Maximums von $N(E)$ ist lediglich durch die geometrischen Daten des Gitters bestimmt.

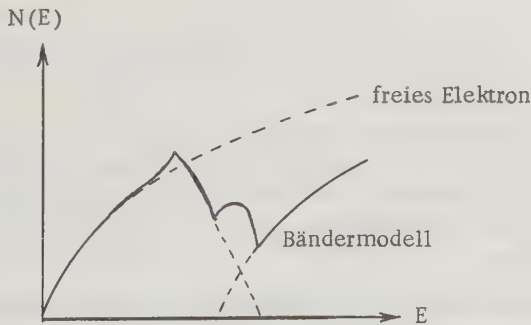


Fig. 14 Termdichte für das Bändermodell

Um den Energieinhalt des Elektronengases für verschiedene Metalle vergleichen zu können, muss die mittlere Energie der Leitfähigkeitselektronen auf einen gemeinsamen Zustand, etwa den des ruhenden freien Elektrons, bezogen werden. Für einwertige Metalle erhält man letztere aus der Energiebilanz des

folgenden Prozesses: Entfernen eines Metallatoms aus dem Kristall, Ionisierung desselben, Wiedervereinigen des Ions mit dem Metall. Da man annimmt, dass der letzte Schritt keine Energie erfordert, berechnet sich demnach die mittlere Energie eines Valenzelektrons gegenüber dem ruhenden freien Elektron aus der Sublimationswärme H_s und Ionisierungsenergie J_1 zu $E = H_s + J_1 = E_F + E_0$, wenn man mit E_0 die Energie des Grundniveaus des Leitfähigkeitsbandes bezeichnet.

b) Energie der Atomrümpfe:

Diese lässt sich in die Wechselwirkungsenergie der Atomrümpfe und die Energie ihrer Wärmeschwingungen aufteilen.

α) Wechselwirkung der Atomrümpfe: Das Bändermodell liefert auch für die Energiezustände der Rumpfelektronen eine Aufspaltung in Bänder. Meist überlappen sich jedoch die Eigenfunktionen der Atomrümpfe nur wenig, die Austauschwahrscheinlichkeit von Rumpfelektronen und somit die Aufspaltung ihrer Energieteile ist daher gering. Da die Atomrümpfe oft abgeschlossene Elektronenschalen haben, kann man ihre Wechselwirkung durch den Mechanismus der van der Waalschen Bindung zwischen Edelgasen beschreiben, der sich jedoch die elektrostatische Abstoßung überlagert.

β) Energieinhalt der Wärmeschwingungen des Metalls: Die mittlere Energie $\overline{E}_k$ der Wärmeschwingungen von N Atomen ist durch die Gleichung

$$\overline{E}_k = \int \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp. \hbar \omega / kT - 1} \right] Z(\omega) d\omega \quad (3)$$

gegeben, wobei das sogenannte Frequenzspektrum $Z(\omega) d\omega$ die Zahl der insgesamt $3N$ (N = Anzahl der Atome) Eigenschwingungen des Metalls in Frequenzintervall $d\omega$ angibt. Der erste Term berücksichtigt die Nullpunktschwingung der Atome. Die Temperaturabhängigkeit von $\overline{E}_k$ gibt den wesentlichsten Beitrag zur spezifischen Wärme.

Werden nun in das Gitter eines reinen Metalls einige Fremdatome eingebaut, so ändern sich alle oben angeführten Beiträge zur Gitterenergie.

a) Änderung der Fermienergie: Da beim Einbau eines Fremdatoms in ein reines Metall im allgemeinen neue Energiezustände für die Valenzelektronen entstehen und auch besetzt werden, ist damit auch eine Änderung der Gesamtenergie des Elektronengases verbunden. Wenn zudem das Störatom höhere Wertigkeit als das Grundgitter besitzt, vergrößert sich mit der Zahl der Valenzelektronen ebenfalls die Fermienergie des Elektronengases. Für die Diskussion wollen wir

diese beiden Effekte trennen und zunächst für die Untersuchung der Abhängigkeit der Bildungswärme von der Valenzelektronenkonzentration (= VEK) annehmen, dass die Energieterme des reinen Metalls unverändert vorliegen. Hernach soll die durch das Fremdatom hervorgerufene Änderung der Termdichte diskutiert werden.

α) Änderung der Fermienergie mit der VEK: Nimmt man an, dass in der Legierung die Termdichte dieselbe ist, wie im reinen Metall desselben Gitters (günstiger elektrochemischer Faktor) und dass auch alle anderen im folgenden zu besprechenden Faktoren, wie der Grössenunterschied, oder die Wechselwirkung der Rumpfelektronen von geringem Einfluss sind, so müsste die Bildungswärme einer Legierung von verschiedenwertigen Metallen im wesentlichen durch die Zahl der Valenzelektronen pro Atom bestimmt sein. Diese Annahme dürfte für die sogenannte HUME-ROTHERY-Leierungen noch am besten zutreffen. Letztere sind nämlich dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen ungefähr bei derselben VEK stets intermetallische Phasen mit gleichen Atomanordnungen auftreten. Nach der Deutung dieser Regel durch MOTT und JONES soll immer dann ein neues Gitter gebildet werden, wenn im vorhergehenden das Leitfähigkeitsband bis zur maximalen Termdichte aufgefüllt ist. Ware dies nicht der Fall, so müssten beim weiteren Zulegieren von höherwertigem Metall die Valenzelektronen wegen der immer kleiner werdenden Zahl der Energieterme pro Energieintervall sehr rasch viel höhere Energien aufnehmen. Um dies zu vermeiden, wird, nach dieser Deutung, ein neues Gitter gebildet, für das das Maximum von $N(E)$ nach höheren Energien unterschoben ist, so dass die Elektronen jetzt in niedrigeren Energiestufen untergebracht werden können. Die Bildungswärme müsste auf Grund dieser Überlegung in der Nähe einer Phasengrenze mit steigendem VEK die Tendenz zu einem raschen Abfall nach positiveren Werten aufweisen. Dieser Effekt wurde erstmals in der β , γ und ϵ -Phase des Systems Ag-Zn beobachtet (F. HUBER 1957) und konnte an der ξ -Phase des Systems Ag-Al bestätigt werden. Über die absolute Grösse der Bildungswärme liefert die Theorie von JONES jedoch keine Aussage.

β) Änderung der Termdichte:

Da nach Gl. (2) Seite 33 $N(E)$ proportional dem Volumen ist, kann eine solche zunächst durch eine bei der Legierungsbildung auftretende Volumenänderung bewirkt werden.

Viel wichtiger ist jedoch eine Änderung der Lage und Zahl der Eigenzustände der Valenzelektronen, die bei gleichwertigen Metallen dann eintritt, wenn die Energien E_0 der Grundzustände der Leitfähigkeitsbänder in den beiden reinen Metallen sehr verschieden liegen. (Grosser elektrochemischer Faktor nach HUME-ROTHERY.) Die freibeweglichen Valenzelektronen werden sich dann

bevorzugt in der Nähe der Atome mit dem kleineren E_0 aufhalten. Für mittlere Konzentrationsbereiche hat man sich dies nach J.H.O. VARLEY (1954) folgendermassen vorzustellen: In der Legierung liegen sozusagen die beiden Leitfähigkeitsbänder der reinen Metalle getrennt vor. Hat das eine ein tieferes Grundniveau, so fliesst Ladung von einem Band ins andere. Da dieser Ladungsübergang starke innere Felde erzeugt, erfolgt er jedoch keineswegs solange, bis die Fermikanten in beiden Bändern gleich sind. Versuche, die Ladungsverteilung in Legierungen einwertiger Metalle quantitativ zu berechnen, liegen von K. HUANG (1948), für Au-Ag und M.K.J. ARAFA (1949) für Cu-Ag vor.

Legiert man verschiedenwertige Metalle zusammen, so haben ausserdem die Ionenrümpfe verschiedene Ladungen. Diese bewirkt zusätzlich zu einer evtl. vorhandenen Differenz der Grundniveaus der Leitfähigkeitsbänder eine Polarisation des Elektronengases. Die Elektronen werden sich nämlich bevorzugt in der Nähe der positiveren Ionen aufhalten und deren elektrisches Feld abschirmen. Dies kann nach J. FRIEDEL (1952) sogar zu streng lokalisierten Elektronenzuständen ähnlich den Donatortermen in Halbleitern führen.

Der mit dem eben beschriebenen Ladungsübergang zum tieferen Grundniveau bzw. mit der Abschirmung der positiven Rümpfe verbundene Energiegewinn liefert nach heutiger Auffassung den wesentlichsten negativen Beitrag zur Bildungswärme. (Die Bildungswärme wird negativ gerechnet, wenn die Legierungsbildung mit Energiegewinn verbunden ist.)

b) Änderung der Energie der Atomrümpfe:

Sie tritt in Form von Verzerrungsenergie des Gitters bei unterschiedlicher Grösse der Atome der Legierungspartner auf. Ausserdem kann sich natürlich die Wechselwirkungsenergie der Atomrümpfe und der Energieinhalt ihrer Wärmeschwingungen ändern.

α) Die Verzerrungsenergie: Baut man in ein Metallgitter Atome mit stark verschiedenem Radius ein, so wird das Grundgitter verzerrt. Für die Berechnung dieser Verzerrungsenergie liegen mehrere theoretische Ansätze vor. (E. KRÖNER (1954), E.R.N. NABARRO (1940), T. HEUMANN (1951), A.W. LAWSON (1947), S.D. ESHELBY 1953)). Bei diesen Abschätzungen wird das Atomgitter meist durch ein Kontinuum mit denselben elastischen Eigenschaften ersetzt. Die Verzerrungsenergie sollte dann sowohl beim Einbau von grösseren, wie kleineren Atomen positiv ausfallen. Für den letzteren Fall, ist dies jedoch öfters angezweifelt worden. (Vgl. R.A. ORIANI 1957.)

β) Änderung der Wechselwirkung der Atomrümpfe untereinander: Hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen den Atomrümpfen erzeugt der Einbau eines Fremdatoms meist einen störenden positiven Beitrag, da in der Regel die zur

Ausbildung von van der Waalsschen Kräften nötige Voraussetzung der Resonanz der Elektronensysteme bei verschiedenen Atomen nicht erfüllt ist. Oft ist zwar der mit dem Wegfall der van der Waalsschen Bindung verbundene Energieverlust gering. Wegen des starken räumlichen Gradienten des Wechselwirkungspotentials kann dieser jedoch zu einer beträchtlichen Änderung der Packungsdichte der Atome führen und so auf dem Umweg über eine Änderung der Fermi- und Spannungsenergie die Bildungswärme beeinflussen.

Die Wechselwirkung zwischen den Atomrümpfen liefert jedoch einen negativen, die Stabilität der Legierung fördernden Beitrag zur Bildungswärme, wenn, wie auf Seite 35 beschrieben, die Ionen im Gitter verschiedene Ladung tragen. Diese Heteropolarität hat, wie in Ionenkristallen, Coulombsche Kräfte und eine entsprechende elektrostatische Bindungsenergie zur Folge.

γ) Änderung des Energieinhalts der Wärmeschwingungen des Metallgitters:
Da in der Legierung im allgemeinen sowohl die Massen, wie die Kräfte zwischen benachbarten Atomen andere sind, als in den reinen Metallen, ändert sich auch das Frequenzspektrum, und somit der Energieinhalt der Wärmeschwingungen. Bei den meisten Überlegungen wird jedoch diese Energieänderung vernachlässigt, indem man annimmt, dass sich der Energieinhalt der Wärmeschwingungen der Legierungen nach der Neumann-Koppischen Regel additiv aus den entsprechenden Energieinhalten der reinen Metalle zusammensetzt. Aus den wenigen bekannten Daten lässt sich jedoch folgern, dass die Abweichungen von dieser Regel meist in der Größenordnung von einigen Prozent liegen und somit für die Bildungswärme durchaus in Betracht kommen. Genauere C_p -Messungen bei höheren Temperaturen sollen hierüber Aufschluss bringen (G. KEMENY 1957).

Zusammenfassend lässt sich folgendes sagen: Negative, die Stabilität der Legierung fördernde Beiträge zur Bildungswärme liefert in erster Linie die Polarisation des Elektronengases. Diese bildet sich entweder infolge der Verschiedenheit der Grundniveaus der Leitfähigkeitsbänder der einzelnen Legierungspartner oder unterschiedlicher Ladungen der Ionenrümpfe aus. Die Verschiedenheit der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Valenzelektronen bei den einzelnen Atomrümpfen des Gitters setzt ihre mittlere Energie E_F herab und bewirkt zusätzlich heteropolare Bindungsanteile des Gitters.

Positive Beiträge zur Bildungswärme liefern die Spannungsenergie des Gitters beim Einbau eines grösseren Atoms und die Schwächung der van der Waalsschen Bindung zwischen den Rümpfen der verschiedenen Atomsorten der Legierung.

Versuche, durch Abschätzen der Beiträge der oben aufgeführten Faktoren, die Bildungswärme von Legierungen quantitativ zu errechnen, liegen für verschiedenwertige Metalle lediglich von J. FRIEDEL (1952) für die Bereiche geringer

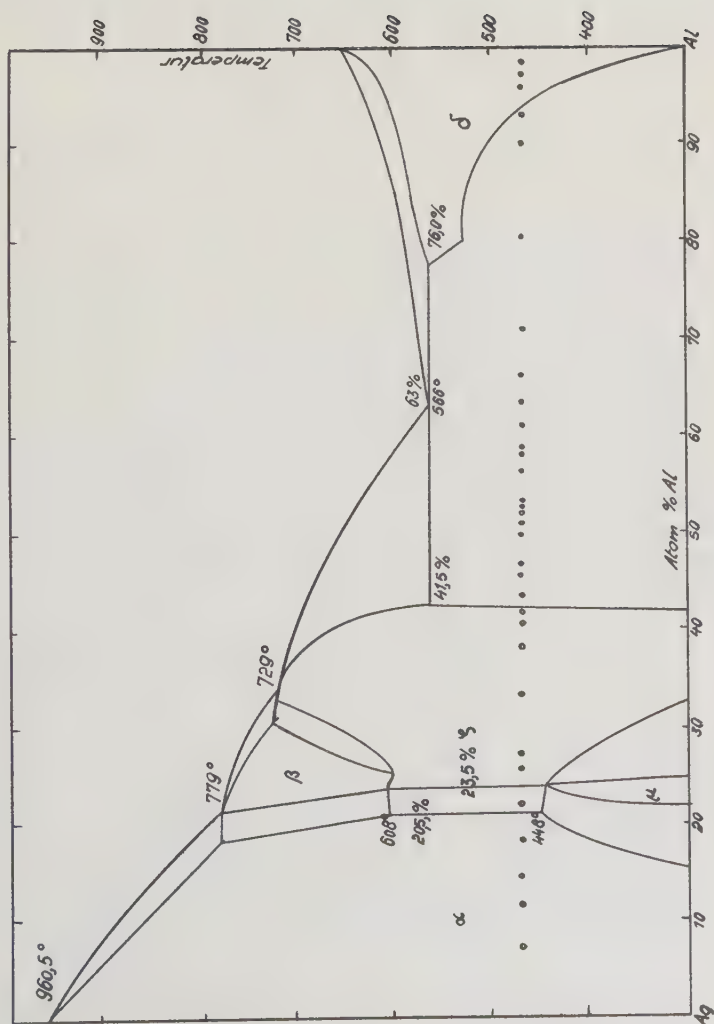
Fremdatomkonzentration und von J. H. O. VARLEY (1954) für die mittleren Konzentrationsbereiche vor. Im folgenden wollen wir die Ergebnisse unserer Versuche mit den Aussagen dieser Theorien vergleichen.

2. Das System Ag-Al

Das System Ag-Al zählt zu den HUME-ROTHERY-Legierungen, da auch bei ihm die Valenzelektronenkonzentration die Ausbildung der einzelnen Phasen bestimmt. So tritt, wie in allen H. R.-Legierungen, bei 1.5 Elektronen pro Atom eine neue Phase auf, die je nach der Temperatur jede der 3, für diese Elektronenkonzentration typischen H. R.-Strukturen, nämlich die des β -Mangans (μ), die der hexagonal dichtesten Kugelpackung (ξ) und die des kubisch innen-zentrierten Gitters (β) besitzt. (Vgl. das Zustandsdiagramm in Fig. 15.) Zum Unterschied zu den anderen H. R.-Legierungen (z. B. Ag-Zn) fehlen jedoch in Ag-Al bei den Elektronenkonzentrationen 21/13 und 7/4, die für erstere typischen γ - und ε -Phasen. Da die ε -Phase ebenfalls die Struktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung besitzt, nehmen W. HUME-ROTHERY, R. W. REYNOLDS und G. V. RAYNOR (1940) an, dass sich die, z.B. in Silber-Zink noch getrennt auftretenden ξ - und ε -Phasen im Ag-Al zu einer Phase mit grossem Existenzbereich vereinigt haben. Die Autoren schliessen daraus auf einen engen Zusammenhang zwischen der ε - und ξ -Phase und vermuten, dass andere Faktoren als die Elektronenkonzentration die Abhängigkeit der freien Energie von der Konzentration und somit das Auftreten von neuen Phasen γ und ε mitbestimmen. Welchen der beiden Fälle, die Vereinigung der ε - und ξ -Phase zu einer oder ihre Trennung durch die γ -Phase, man als Normalfall ansehen soll, liegt noch nicht fest. Neuere Untersuchungen der Gitterkonstanten und des Existenzbereichs der ξ -Phase im System Cu-Ga-Ge durch B. V. RAYNOR und T. B. MASSALSKI (1955) deuten jedoch darauf hin, dass die ξ -Phase die eigentliche $\frac{3}{2}$ Elektronenverbindung ist, die stets gebildet wird, wenn immer es die geometrischen Verhältnisse erlauben. Da sich im obigen Dreistoffsystem die Elektronenkonzentration und der Grössenfaktor unabhängig von einander variieren liessen, konnte deren Einfluss getrennt untersucht werden. Darnach ist das Verhältnis der Konstanten c/a des hexagonalen Gitters allein durch die VEK bestimmt und nimmt mit steigender Elektronenkonzentration wegen der damit verbundenen einseitigen Übertragung der zugehörigen Brillouinzone ab. Beim Zulegieren eines anderswertigen Partners macht das Gitter diese Abweichung vom idealen Achsenverhältnis so lange mit, bis die Zunahme der durch den Grössenunterschied der Atome bestimmten Verzerrungsenergie dem ein Ende setzt.

Nun spielt im System Ag-Al der Grössenfaktor keine Rolle, da die reinen Elemente beide im kubisch flächenzentrierten Gitter mit fast gleichen Atomabständen kristallisieren. Auch durch Messung der diffusen Röntgenstreuung

Fig. 15 Das Zustandsdiagramm des Systems Ag-Al nach W. HUME-ROTHERY, RAYNOR, R. W. REYNOLDS und H. V. PACKER (1940) (α , β , ξ , μ) und G. V. RAYNOR u. D. C. WAKEMAN (1949) (δ -Phase)



an aluminiumreichen Legierungen wurde bestätigt, dass Aluminium- und Silberatome in der Legierung dieselbe Grösse haben (P. S. RUDMAN, B. L. AVERBACH 1954). Der Beitrag der Verzerrungsenergie zur Bildungswärme kann daher bei Ag-Al vernachlässigt werden.

a) Die Bildungswärme des α -Mischkristalls.

Wie aus Fig. 13 ersichtlich, steigt die Bildungswärme in der α -Phase fast linear an. Mit der Methode der kleinsten Quadrate erhielten wir die lineare Beziehung

$$\Delta H^m = -16.00 \text{ kJoule/g-Atom.}$$

Der Anstieg der Geraden liefert die pro substituiertes Silberatom frei werdende Wärmemenge zu $L_{Al} = -0.166 \text{ eV}$.

Diesen Wert sollte man nach der Theorie von J. FRIEDEL (1952) durch folgende Überlegung aus den Sublimations- und Ionisierungsenergien der reinen Metalle gewinnen können: Da die auf Seite 34 eingeführte Energie E_0 des Grundniveaus des Leitfähigkeitsbandes bezogen auf die Energie des ruhenden freien Elektrons für Silber mit $E_0 = 13.85 \text{ eV}$ wesentlich geringer ist, als die zweite Ionisierungsenergie $J_2 = 18.74 \text{ eV}$ des reinen Aluminiums, wäre die Abgabe von mehr als einem Valenzelektron des Al an das Leitfähigkeitsband des Ag mit einer beträchtlichen Energieerhöhung verbunden. Da dies unwahrscheinlich ist, nimmt J. FRIEDEL statt dessen an, dass, wie in Halbleitern, die beiden anderen Elektronen mit entgegengesetztem Spin einen örtlich an das Al-Atom gebundenen Zustand besetzen. Das Leitfähigkeitsband und somit auch der gebildete Donorterm liegen jedoch ganz allgemein in Metallen bei wesentlich niedrigeren Elektronenenergien als in Isolatoren. Während daher in Halbleitern das an die Störstelle gebundene Elektron eine so hohe Energie besitzt, dass seine Bahn mehrere Nachbaratome überstreicht, überlappen in Metallen die an die Verunreinigung gebundenen Elektronen kaum die Atomrümpfe des Grundgitters. In Isolatoren vermindert die Polarisierung durch die Nachbaratome die Ionisierungsenergie des gebundenen Elektrons um den Faktor ϵ^{-2} (ϵ = Dielektrizitätskonstante des Isolators), in Legierungen dagegen wirkt das Metallgitter lediglich als kleine Störung. Man kann daher annehmen, dass der energetische Zustand der gebundenen Elektronen in erster Näherung derselbe ist wie im freien einfach positiven Ion. Die Lösungswärme von Al in Ag lässt sich dann aus folgendem Prozess errechnen (vgl. Fig. 16).

1. Ablösen eines Al-Atoms aus reinem Al. Dazu ist die Sublimationswärme H_s^{Al} nötig. $H_s^{Al} = 3.30 \pm 0.22 \text{ eV}$.

2. Einfache Ionisierung des Al-Atoms: Die erste Ionisierungsenergie J_1^{Al} muss aufgewendet werden. $J_1^{Al} = 5.96 \text{ eV}$.
3. Ersetzen eines Silberions der Legierung durch das Al-Ion. Die dabei auftretende Energieänderung δ sei nach obiger Überlegung sehr klein.
4. Vereinigung des Silber-Ions mit dem Elektron des Aluminiums. Dabei wird die erste Ionisierungsenergie J_1^{Ag} des Silbers gewonnen. $J_1^{Ag} = 7.54 \text{ eV}$.
5. Anlagerung des entstandenen Silber-Atoms an reines Silber. Dabei wird die Sublimationswärme H_s^{Ag} frei. $H_s^{Ag} = 3.00 \pm 0.06 \text{ eV}$.

Die gesamte Energieänderung errechnet sich somit zu

$$L_{Al} = (H_s^{Ag} + J_1^{Ag}) - (H_s^{Al} + J_1^{Al}) + \delta = -1.28 \text{ eV} + \delta.$$

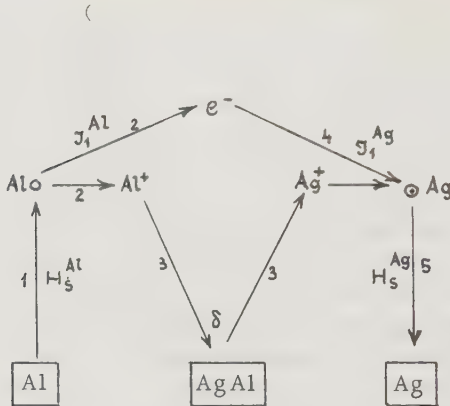


Fig. 16 Zerlegung des Prozesses $\text{Al} + p\text{Ag} \rightarrow \text{AlAg}_{p-1} + \text{Ag}$

Vernachlässigt man nun δ , so ist im Gegensatz zu Ag-Zn oder Ag-Cd die Übereinstimmung mit dem experimentellen gefundenen Wert (0.166 eV) zu schlecht, als dass man dies auf die Ungenauigkeit in der Kenntnis der Sublimationswärmen zurückführen könnte. Gerade für Ag-Al sind aber die von FRIEDEL geforderte Voraussetzungen für die Vernachlässigung von δ , nämlich ein grosser Unterschied zwischen E_0^{Ag} und J_2^{Al} und ein günstiger Grössenfaktor, besonders gut erfüllt.

Ausser der Spannungsenergie des Gitters und der Coulomb- bzw. Austauschwechselwirkung zwischen Leitfähigkeits- und gebundenen Elektronen gibt aber auch die Änderung der Wechselwirkungsenergie der Ionenrümpfe einen Beitrag zu δ . Aus der Tatsache, dass der Durchmesser des einwertigen Silber-Ions im freien Zustand beträchtlich grösser ist, als im Metallgitter, folgt, dass sich die Eigenfunktionen der 4d-Elektronen des Silbers ziemlich überlappen. Man nimmt daher an, dass die Wechselwirkung zwischen den Silber-Ionen einen wesentlichen Beitrag zur Gitterenergie liefern und erklärt z.B. daraus den grossen Unterschied in den elastischen Eigenschaften zwischen Alkali- und Edelmetallen. Ersetzt man ein Ag-Atom durch Al-Atom, so entfällt der Beitrag der d-Elektronen zur Bindungsenergie. Wenn man nun für die ganze Diskrepanz zwischen gemessenen und berechneten Wert von L den Wegfall der van der Waalsschen Bindung zwischen den Ag-Atomen verantwortlich macht, so könnte man die Wechselwirkungsenergie der Atomrümpfe für Silber mit 1.11 eV pro Atom angeben. Allerdings ist dann nicht einzusehen, warum z.B. in den Systemen Ag-Zn, oder Ag-Cd in denen die Voraussetzungen für ein vernachlässigtes δ nur sehr schlecht erfüllt sind, die gemessenen und nach J. FRIEDEL berechneten Werte L_{Al} annähernd übereinstimmen.

Diese ganzen Überlegungen gelten jedoch nur, so lange die Wechselwirkung zwischen den gelösten Al-Atomen vernachlässigt werden kann. Für Konzentrationen, bei denen in der Nachbarschaft eines gelösten Al-Atoms noch weitere zu finden sind, ändern sich nach FRIEDEL die Verhältnisse so, dass ein Teil der gebundenen Elektronen an das allgemeine Elektronengas abgegeben wird. Die damit verbundene Erhöhung der Fermienergie bewirkt eine Abnahme der Lösungswärme pro substituiertes Al-Atom. Der Verlauf der Bildungswärme müsste daher konvex gekrümmt sein. In Wirklichkeit finden wir einen fast geradlinigen Anstieg. Lediglich der etwas tiefer liegende Punkt im Zweiphasengebiet $\alpha + \xi$ deutet auf ein Umbiegen im obigen Sinne hin. Die Konstanz von L_{Al} lässt sich jedoch leicht dadurch erklären, dass sich bei höheren Al-Konzentrationen die Erniedrigung der Wechselwirkungsenergie zwischen den noch vorhandenen Ag-Atomen pro substituiertes Al-Atom wegen der abnehmenden Anzahl der dabei zerstörten van der Waalsschen Bindungen sich ebenfalls verringert, so dass der oben beschriebene Effekt kompensiert wird.

b) Die Bildungswärme der ξ -Phase:

Innerhalb der ξ -Phase fällt die Bildungswärme mit zunehmendem Gehalt an Al zunächst etwas ab, hat ungefähr bei 0.33 g-Atom Al ein Minimum von 4.24 kJoule/g-Atom und steigt dann in den letzten 4% bis zur Phasengrenze bei 0.42 g-Atom Al sehr rasch auf - 2.75 kJoule/g-Atom an.

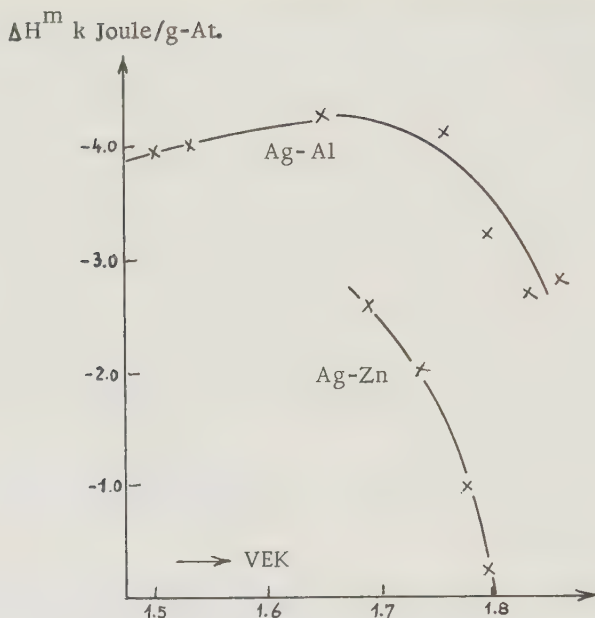


Fig. 17 Abhängigkeit der B. W. in ϵ -Phase im System Ag-Zn und der ξ -Phase in Ag-Al von der VEK.

Wie aus Fig. 17 ersichtlich, verläuft auch die von F. HUBER (1957) gemessene Bildungswärme der ϵ -Phase des Systems Ag-Zn analog der in der ξ -Phase in unserem System, wenn man diese gegen die VEK aufträgt. Dieser steile Anstieg der Bildungswärmen in beiden Systemen gegen die Phasengrenze hin legt seine Erklärung als Brillouinzoneeffekt nahe. Wie bei der Deutung der HUME-ROTHERY Regel durch JONES auf Seite 35 beschrieben, nehmen wir demnach an, dass etwa bei einer Al-Konzentration $x = 0,365$ g-Atom ($= 1,73$ Elektronen/Atom) die Zahl der Energiezustände $N(E) \cdot dE$ des Leitfähigkeitsbandes ein Maximum hat und von da an wieder absinkt. Die beim weiteren Zulegieren von Al unterzubringenden Valenzelektronen benötigen von da ab wesentlich mehr Energie, da sie zum Teil ins nächst höhere Band gehoben werden müssen. Die geringe Abso-
lutgrösse der B.W. im System Ag-Zn lässt sich vielleicht als der Einfluss der Ver-
zerrungsenergie deuten, da Ag und Zn einen Grössenfaktor von etwa -7.8 be-
sitzen.

Die von J.H.O. VARLEY (1954) aufgestellte Formel für die Abschätzung der Bildungswärme einer intermetallischen Phase aus den Daten der reinen Metalle liefert für die ζ -Phase mit 0.3 g-Atom Al den unwahrscheinlichen Wert von -200 kJoule/g-Atom. Der Unterschied im elektro-chemischen Faktor zwischen Ag und Al wird bei VARLEYs Rechnung offensichtlich überbewertet.

c) Die Bildungswärme des δ -Mischkristall:

Für die gemessene Lösungswärme von Ag in Al lässt sich ebenfalls eine lineare Beziehung

$$\Delta H^m = +1,2,0 \cdot y \quad \text{kJoule/g-Atom} \quad y = g \cdot \text{At} \cdot \text{Ag}$$

aufstellen.

Da zum Ersetzen von Al-Atomen durch Ag-Energiezufuhr nötig ist, die dabei auftretende Änderung der freien Energie ΔF aber negativ sein muss, folgt wegen $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, dass die Bildung der δ -Phase mit einer ungewöhnlich starken Entropievermehrung ΔS verbunden ist. Auch die starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitsgrenze lässt auf Entropiestabilisierung der δ -Phase schliessen. Da sich die Entropie einer Lösung in einen Konfigurationsanteil und den Entropie-Inhalt der Wärmeschwingungen zerlegen lässt, kann man nach dem Beitrag jeden Anteils zur Mischungsentropie fragen. Röntgenmessungen an aluminiumreichen Ag-Al-Legierungen von P.S. RUDMANN, B.L. AVERBACH (1954) lassen eine Zusammenballung von Ag-Atomen in der Lösung vermuten. Diese Vermehrung des Ordnungszustandes gegenüber der rein statistischen Verteilung bedingt, dass der Konfigurationsanteil zur Mischungsentropie kleiner als für die ideale Mischung ausfällt. Also

$$\Delta S_{\text{konf.}} < \Delta S_{\text{id}} = -R [y \ln y + (1 - y) \ln (1 - y)] .$$

Nimmt man für den Anteil der Wärmeschwingungen die Gültigkeit der NEUMANN-KOPPSchen Regel an, so sollte die Exzessentropie, d.h. die Differenz zwischen gemessener und idealer Entropie negativ sein. Im Gegensatz hierzu erhalten wir mit unserem Wert für die Mischungswärme und den von M. HILLERT, E.L. AVERBACH und M. COHEN (1956) bestimmten freien Energiewerten für die δ -Phase, dass die Mischung in Wirklichkeit mit positiver Exzessentropie verläuft. Daraus folgt, dass für den δ -Mischkristall die NEUMANN-KOPPSche Regel nicht mehr gültig sein kann. Gerade für Ag-Al ist auch wegen des grossen Massen- und Bindungsunterschiedes der reinen Metalle eine Abweichung von der Additivität der spezifischen Wärme der Wärmeschwingungen und damit der Entropie zu erwarten. Genauere Messungen der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen sollen dies bestätigen. (G. KEMENY 1957.)

V. Metastabile Zustände im heterogenen Bereich der $\zeta + \delta$ -Phase

In einem heterogenen Phasenbereich setzt sich die Bildungswärme im Gleichgewicht rein additiv aus derjenigen der Randkomponenten zusammen. Aus den in Fig. 12 eingezeichneten Messpunkten erhält man für die Bildungswärme in der $\zeta + \delta$ -Phase die Gleichung:

$$\Delta H^m = 6.82 \cdot x - 5.60 \quad \text{kJoule/g-Atom} \quad 0.425 < x < 0.940$$

Die meisten der in Tabelle 4 aufgeführten Legierungen lieferten jedoch von der Additivität stark abweichende Bildungswärmen. Der auf Grund aller Messpunkte sich ergebende Verlauf im Bereich $\zeta + \delta$ ist in Fig. 18 dargestellt. Die Herstellungsweise und die Vorbehandlung war, wie auf Seite 28 beschrieben, bei allen Proben dieselbe. Das Schlifffbild zeigte, dass die Legierungen alle zweiphasig waren, so dass die Abweichungen wohl nicht auf das Auftreten einer bisher unbekannten Phase zurückzuführen sind. Wir nehmen vielmehr an, dass in unseren Legierungen metastabile Gleichgewichte vorliegen und versuchten diese durch längeres Tempern bei der Versuchstemperatur zu beseitigen. Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen (die von der normalen Behandlung abweichenden Temperzeiten sind dort eigens vermerkt) gelang dies jedoch nur für Proben mit verhältnismässig geringem Gehalt an δ -Phase, (Legierungen mit 44.75 und 46.02 Atom% Al) während z.B. bei der Legierung mit der Zusammensetzung des eutektischen Punktes (62.87 Atom% Al) selbst achttägiges Tempern keine Änderung der Bildungswärme bewirkte.

Um einen genaueren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, berechneten wir die Änderung der Lösungswärme der Legierung in Zink, die von einer kleinen Verschiebung der Phasengrenzen hervorgerufen wird. Mit der Lage der Phasengrenze ändert sich nämlich sowohl das Mengenverhältnis $m_\zeta(x)/m_\delta(x)$ von ζ zu δ , als auch die Lösungswärme L der Grenzkomponenten. Aus unseren Messungen erhalten wir für L in der Nähe der Phasengrenzen folgende Gleichungen:

$$L_\zeta(a) = 4.58 + 0.7 \cdot a \quad \text{bzw.} \quad L_\delta(b) = 19.08 + 46.8 \quad \text{kJoule/g-Atom}$$

wobei

$$a = 0.415 - x_\zeta \quad \text{g-Atom} \quad \text{bzw.} \quad b = x_\delta - 0.940 \quad \text{g-Atom}$$

die Differenzen der angenommenen Phasengrenzen x_ζ , x_δ zu den wirklich bei 470° vorliegenden bedeutet.

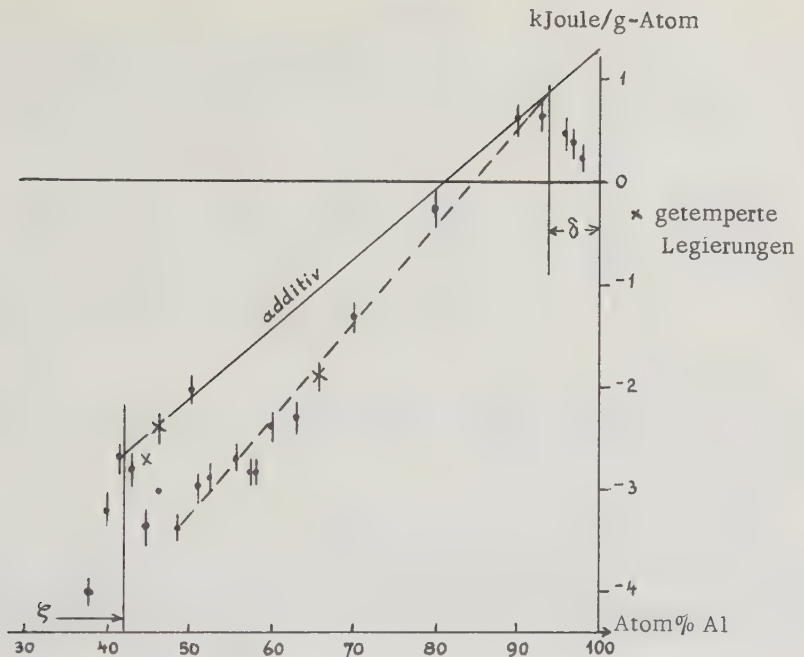


Fig. 18 Bildungswärmen im Bereich der $\xi + \delta$ -Phase

Für diese Phasengrenzen ergibt sich die Lösungswärme einer Legierung mit x g-Atom Al zu

$$L(a, b, x) = \frac{x - 0.415 + a}{0.525 + a + b} L(a) \frac{0.940 + b - x}{0.525 + a + b} L(b)$$

Die Differenz zum richtigen, additiv aus den tatsächlich gefundenen Lösungswärmen der Grenzkomponenten berechneten Wert wird

$$\Delta L = L(0, 0, x) - L(a, b, x)$$

In Tabelle 5 wurde für verschiedene Zusammensetzungen der Legierung x das aus einer Verschiebung jeweils nur einer Phasengrenze resultierende ΔL berechnet.

Tabelle 5

x	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	a-Atom Al
a = 0						
b = 0.06	0.07	0.17	0.26	0.35	0.44	kJoule/g-Atom
b = 0						
a = 0.04	0.98	0.91	0.78	0.66	0.56	kJoule/g-Atom

Zunächst würde man wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Phasengrenze der δ -Phase vermuten, dass sich letztere bei unseren Legierungen nicht voll eingestellt hat. Aus der Tabelle erkennt man jedoch, dass eine Verschiebung der Phasengrenze selbst bis zu $x = 1.0$ g-Atom, so dass nur noch reines Aluminium vorliegt, die gefundenen Abweichungen von etwa 1.0 kJoule/g-Atom nicht erklären kann. Zudem müssten die Unterschiede mit zunehmenden x ansteigen.

Die gefundenen Anomalien lassen sich jedoch durch die Annahme deuten, dass in den betreffenden Legierungen nicht eine ξ -Phase mit der Zusammensetzung der Phasengrenze, sondern die um etwa 4.5 Atom% Al ärmere ξ -Phase vorliegt. Da die Bildungswärme ab dieser Konzentration sehr steil ansteigt, liegt eine ξ -Phase dieser Zusammensetzung energetisch wesentlich günstiger. Die für $a = 0.045$ g-Atom berechnete Bildungswärme ist im Bereich von $x = 0.45$ bis 0.70 g-Atom Al in Figur 18 gestrichelt eingezeichnet und gibt den Verlauf der Messpunkte gut wieder.

Auch der in Figur 19 dargestellte von M. HILLERT, B.L. AVERBACH und M. COHEN (1956) gemessene Verlauf der freien Energie innerhalb der ξ -Phase spricht für diese Erklärung.

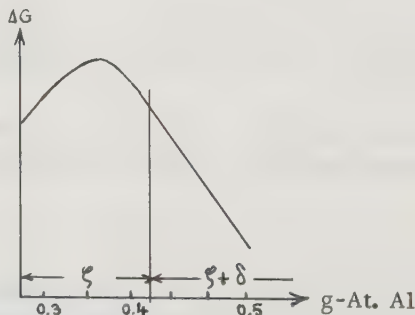


Fig. 19 Freie Energie der Mischung Ag-Al

Ganz allgemein gilt, dass 2 verschiedene Phasen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dann im Gleichgewicht sind, wenn ihre chemischen Potentiale $\mu = \partial G / \partial n$ gleich sind. Diese Forderung bedeutet, dass die Tangenten an die freien Energiekurven für die Grenzkomponenten gleiche Steigung besitzen müssen. Nun setzt sich aber der lineare Verlauf von G innerhalb der heterogenen $\zeta + \delta$ -Phase fast geradlinig in die letzten 5 Atom% der ζ -Phase fort, so dass sich $\partial G / \partial n$ innerhalb dieses Bereichs nur wenig von dem Wert an der Phasengrenze unterscheidet. Die ζ -Phase der oben beschriebenen metastabilen Zustände hat daher fast das gleiche chemische Potential wie der Gleichgewichtszustand, so dass vermutlich die Einstellung des Gleichgewichts durch Diffusion sehr langsam vor sich geht.

VL. Berechnung der ersten Lösungswärme von flüssigem Al in flüssigem Zn

Unter der ersten Lösungswärme von Al in Zn versteht man die Wärmemenge, die verbraucht wird, wenn man 1 g-Atom Al in einer so grossen Menge Zink löst, dass die Wechselwirkung zwischen den gelösten Al-Atomen keine Rolle spielt. Wie aus der Proportionalität zwischen der gelösten Menge Al und der dabei auftretenden Wärmetönung folgt (vgl. Fig. 20), war diese Voraussetzung bei unseren Lösungsversuchen stets erfüllt.

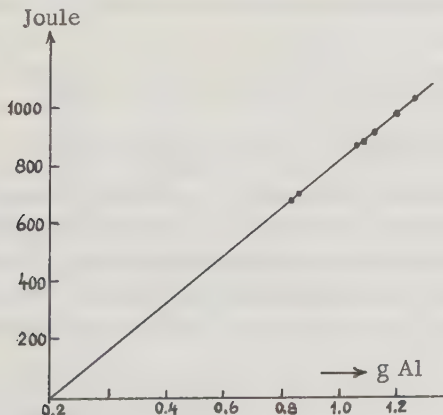


Fig. 20 Lösungswärme von Al in Zn

Der Anstieg der Geraden in Fig. 13 gibt also direkt die erste Lösungswärme L_{Al} von festem Al in flüssigem Zn zu $L_{Al} = 5.230 \text{ cal/g-Atom}$. Die Umrechnung von der Versuchstemperatur 470° auf eine Temperatur ϑ , bei der Al flüssig ist, erfolgt mit Hilfe des Kirchhoffschen Satzes. Berechnet man dabei den Enthalpieinhalt der Mischung gemäss der NEUMANN-KOPPSchen Regel additiv aus den Enthalpien $H_{Al(\ell)}$ bzw. $H_{Zn(\ell)}$ von flüssigem Al und Zn, so erhält man

$$L_{Al}(\vartheta) = L_{Al}(470) - [H_{Al(s)}(659) - H_{Al(s)}(470)] + \\ + [H_{Al(\ell)}(659) - H_{Al(\ell)}(470)] - H_{sAl}$$

wobei $H_{Al(s)}$ die Enthalpie des festen Al und H_{sAl} seine Schmelzwärme bedeuten. Mit den Zahlenwerten aus dem Tabellenwert von K.K. KELLEY (1949)

$$H_{Al(s)}(T) = 4.94 \cdot T + 0.00148 T^2 - 1605,$$

$$H_{Al(\ell)}(T) = 7.00 \cdot T + 3.30, \quad H_{sAl} = 275 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}},$$

erhält man die erste Lösungswärme von flüssigem Al in Zn zu $L_{Al} = 2580 \text{ cal/g-Atom}$. Unter Benutzung des, natürlich nur angenähert gültigen, regulären Ansatzes erhalten wir damit für die Mischungswärme des Systems Al-Zn die Beziehung

$$\Delta H^m = 2580 \cdot x \cdot (1 - x) \text{ cal/g-Atom},$$

also eine maximale Mischungswärme von 645 cal/g-Atom .

Zum Vergleich erhielten J.E. HILLARD, B.L. AVERBACH und M. COHEN 1954 aus ihren EMK Messungen $L_{Al} = 1750 \text{ cal/g-Atom}$; A. SCHNEIDER und E.K. STOLL 1941 fanden aus Dampfdruckmessungen 2250 cal/g-Atom ; die direkte kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme durch M. KAWAKAMI 1930 ergab 4600 cal/g-Atom . Unser Wert stützt also mehr die Ergebnisse der beiden ersten Autoren.

Zusammenfassung

Diese Arbeit bildet einen Teil einer systematischen Untersuchung der energetischen Zusammenhänge bei der Bildung flüssiger und fester metallischer Phasen. Mit einem kürzlich entwickelten Hochtemperaturkalorimeter, an dem einige Verbesserungen angebracht wurden, haben wir die Mischungswärme im System Bi-Cd durch direktes Vereinigen der beiden flüssigen Komponenten bei 470° bestimmt. Dieses System zeigt sehr starkes Abweichen vom regulären Verhalten in dem Sinn, dass die erste Lösungswärme von Bi in Cd um ein Vielfaches grösser ist, als die von Cd in Bi. Wir haben unsere Ergebnisse mit den Aussagen der Theorie der regulären Lösung und des von J. PRIGOGINE und V. MATHOT (1952) auf Mischungen erweiterten Zellenmodells verglichen. Nach der zuletzt genannten Theorie sollte die Mischungswärme in einen sich regulär verhaltenden Anteil und die Energie aufgeteilt werden können, die mit einer über das Additive hinausgehenden Volumenänderung beim Mischen verknüpft ist. Diese Aussage konnte bestätigt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Bildungswärme im System Ag-Al als Differenz der Lösungswärmen der reinen Metalle und der Legierungen in flüssigem Zink bestimmt. Dieses System unterscheidet sich von den üblichen HUME-ROTHERYschen zunächst dadurch, dass im Bereich der β , γ und ϵ -Phasen nur eine einzige hexagonale Phase ζ mit grossem Existenzbereich auftritt. Nach neueren Untersuchungen von G.V. RAYNOR und T.B. MASSALSKI (1955) soll jedoch die ζ -Phase die fundamentale $3\frac{1}{2}$ Elektronenverbindung sein. Als wichtigstes Ergebnis erhielten wir, dass die Bildungswärme im aluminiumreichen Teil der ζ -Phase des Systems Ag-Al analog mit der Bildungswärme der ϵ -Phase im System Ag-Zn verläuft, wenn man sie gegen die Valenzelektronenkonzentration aufträgt. In beiden Systemen steigt die Bildungswärme gegen die Phasengrenze sehr stark an und wir deuteten dies als Brillouinzoneneffekt im Sinne der Erklärung der HUME-ROTHERY Regel durch JONES. Da ferner Al und Ag in den von ihnen gebildeten metallischen Phasen die gleiche Grösse haben, entfällt der sonst nur schwer anzugebende Beitrag der Spannungsenergie des Gitters zur Bildungswärme, so dass gerade dieses System für einen Vergleich mit theoretischen Ansätzen besonders gut geeignet ist.

In der Diskussion der Ergebnisse wurde zuerst ganz allgemein ein Überblick über die Beiträge gegeben, die Elektronengas und Atomrümpfe nach heutiger Auffassung zur Bildungswärme liefern. Speziell wurde dann die gefundene Lösungswärme von Al in Ag mit dem aus der Theorie J. FRIEDEL (1952) berechneten Wert verglichen. Obwohl gerade im System Ag-Al die von J. FRIEDEL geforderten Voraussetzungen für seine Theorie besonders gut erfüllt sind, kann die Übereinstimmung nicht als befriedigend bezeichnet werden. Auffallend ist ferner, dass

die Lösungswärme von Ag in Al positiv, d.h. die Bildung der δ -Phase mit Energiezufuhr verbunden ist. Da andererseits die freie Energie für die Lösung von Ag in Al negativ sein muss, kann man auf eine besonders grosse Abweichung der spezifischen Wärme der Gitterschwingungen von der NEUMANN-KOPPSchen Regel schliessen.

Im Bereich des $\xi + \delta$ -Phasengemisches fanden wir einen von der Additivität stark abweichenden Verlauf zur Bildungswärme. Temperversuche und die Untersuchung des Schliffbildes legen eine Deutung dieser Tatsache durch die Annahme von metastabilen Zuständen in diesem Phasengebiet nahe. Danach sollte in der $\xi + \delta$ -Phase nicht die dem Gleichgewicht entsprechende ξ -Phase mit der Zusammensetzung der Phasengrenze, sondern die energetisch wesentlich günstiger vor dem steilen Anstieg der Bildungswärme gelegene, um 4 Atom% Aluminium ärmere ξ -Phase auftreten.

Literaturverzeichnis

- Arafa M.K.J. Proc. Phys. Soc. 62, 238 (1949)
Dehlinger U. Z. Metallk. 43, 109 (1952)
Dehlinger U. Theoretische Metallkunde, Berlin 1955
Elliott J.F. und J. Chipman Trans. Faraday Soc. 47, 138 (1951)
Eshelby S.D.J. Appl. Phys. 25, 1249 (1953)
Friedel J. Phil. Mag. 43, 153 (1952)
Hardy H.K. Acta Met. 1, 202 (1953)
Heumann T. Zeitschr. Metallk. 42, 182 (1951).
Hillert M., Averbach B.L. und M. Cohen, Acta Met. 4, 31 (1956)
Hilliard J.F., B.L.Averbach und M. Cohen, Acta Met. 2, 576 (1954)
Hirano K. und Y. Takagi J. phys. Soc. Japan 9, 730 (1954)
Huang K. Proc. Phys. Soc. 60, 161 (1948)
Huber F., Dissertation Universität München 1957
Hume-Rothery W., G.V. Raynor R.W. Reynolds, H.V. Packer J. Inst. Metals
60, 209 (1940)
Hume-Rothery W., P.W. Reynolds, G.V. Raynor J. Inst. Met. 66, 191 (1940)
Kawakami W., Zeitschr. anorg. allg. Chemie 167, 345 (1927)
Kawakami W., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 19, 521 (1930)
Kelley K.K., Bur. of Mines Bull. 476 (1949)
Kemeny G., Dissertation Universität München 1957
Kleppa O.J.J. Phys. Chem. 59, 175 (1955)
Kleppa O.J.J. Phys. Chem. 59, 354 (1955)
Kröner E. Acta Met. 2, 302 (1954)
Kubaschewski O. und J.A. Catterall Thermochemical Data of Alloys 1956
Lawson A.W.J. Chem. Phys. 15, 831 (1947)
Matuyama M. Sci Rep. Tohoku Imp. Univ. 18, 737 (1929)
Mellgren S.J. Am. Chem. Soc. 74, 5037 (1952)
Müller E. Diplomarbeit Universität München 1957
Nabarro E. R.N. Proc. phys. Soc. 52, 90 (1940)
Nikolskaya A.V. und Ya. J. Gerassimov, Žurnal fiz. Chim. 28, 713 (1956)
Oriani R.A., private Mitteilung, erscheint J. phys.Chem. of Solids
Prigogine J. und M. Mathot J. Chem. Phys. 20, 49 (1952)
Raynor G.V. und T.B. Massalski Acta Met. 3, 480 (1955)
Raynor G.V. und D.C. Wakeman Phil. Mag. 7, 40, 404 (1949)
Rudman P.S. und Averbach B.L. Acta Met. 2, 576 (1954)
Schilling W., Diplomarbeit Universität München 1957
Schneider A. und Stoll E.K. Z. Elektrochemie 47, 519 (1941)
Taylor N.W.J. Am. Chem. Soc. 45, 2865 (1925)
Varley J.O.H. Phil. Mag. 45, 887 (1954)
Wittig F.E. und F. Huber Zeitschr. Elektrochemie 60, 1181 (1956)

Lebenslauf

Ich, Friedrich Werner Schilling , wurde am 16. Juni 1931 als Sohn des Goldschmieds Christian Schilling und seiner Ehefrau Rosa, geb. Hochhäusler, in München geboren. Vom 7. Lebensjahr an besuchte ich zunächst 4 Jahre die Volksschule an der Wilhelmstrasse in München und anschliessend von 1941 bis 1944 die Klassen 1-4 des „Alten Realgymnasiums“ am selben Ort. In der Kriegszeit von 1944 - 1945 war ich in Bollstadt, Kreis Nördlingen, bei Verwandten untergebracht. Dort erhielt ich teils Privatunterricht, teils nahm ich am Schulbetrieb eines in der Nähe evakuierten Dortmunder Gymnasiums teil. Nach Kriegsende besuchte ich wiederum die Klassen 5-8 des „Alten Realgymnasiums“ München, wo ich im Juni 1949 das Abitur ablegte. Anschliessend begann ich an der Universität München im Wintersemester 1949/50 mit dem Studium der Physik und legte im Frühjahr 1953 die Diplom-Vorprüfung für Physiker ab. Darauf studierte ich an der gleichen Universität 3 Semester Betriebswirtschaft, bis ich im Juni 1954 von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab am Institut für physikalische Chemie der Universität München das Thema und den Arbeitsplatz für eine Diplom-Arbeit und anschliessend für eine Promotion erhielt. Beide Arbeiten habe ich unter der Anleitung von Herrn Dr. F. E. Wittig ausgeführt.

